THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Claude KIRSCHE

Sujet : Contribution à l'étude de la transmission des effets électroniques dans le naphtalène disubstitué en position $\alpha/5$, $\alpha/7$ et $\beta/8$.

Soutenue le 2 Juillet 1971.

MM. P. DUHAMEL, Professeur — Président.

C. CAULLET, Professeur — Examinateurs
E. MARECHAL, Maître de Conférences — Examinateurs

P. PETITCOLAS, Membre Invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544705_0004

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Claude KIRSCHE

Sujet : Contribution à l'étude de la transmission des effets électroniques dans le naphtalène disubstitué en position $\alpha/5$, $\alpha/7$ et $\beta/8$.

Soutenue le 2 Juillet 1971.

MM.	P. DUHAMEL, Professeur	Président.
	C. CAULLET, Professeur	Examinateurs
	E. MARECHAL, Maître de Conférences	
	P. PETITCOLAS, Membre Invité	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MA MERE

A MA FEMME

Je tiens à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont aidé dans la réalisation de ce travail et en particulier :

Monsieur le Recteur PASTOUR, ancien Directeur de l'I.N.S.C.I.R. et Monsieur DARRIGO, Directeur de l'I.N.S.C.I.R. qui m'ont permis de réaliser ce travail dans les laboratoires de l'I.N.S.C.I.R.

Monsieur le Professeur CAULLET sous la direction de qui cette étude a été faite, pour sa bienveillante sollicitude

Monsieur PETITCOLAS, qui m'a fait profiter de sa grande expérience de la chimie du Naphtalène,

Monsieur THIROT pour ses précieux conseils en matière de relations d'énergie libre.

Je remercie également Monsieur le Professeur DUHAMEL d'avoir bien voulu marquer l'intérêt qu'il porte à mes travaux en acceptant de présider le jury, ainsi que Monsieur MARECHAL qui a accepté d'en faire partie.

Je remercie Madame CAULLET pour la compréhension dont elle a toujours fait preuve à mon égard, Madame LIBERT, Monsieur HEBERT, et tout le personnel de l'I.N.S.C.I.R. pour l'aide tant morale que matérielle qu'ils m'ont apportée.

S O M M A I R E

Introduction 1

Première partie : Préparation des produits

1 Chloro, Bromo, Iodo Naphtalène sulfonamides 3

2 Cyane et carboxy naphtalène sulfonamides 4

3 Méthoxy naphtalène sulfonamides 4

4 Amino et acétylamino naphtalène sulfonamides 5

5 Fluoro naphtalène sulfonamides 6

Deuxième partie : Etude Infra Rouge

1 Vibrations dûes aux substituants 14

2 Vibrations dûes au cycle naphtalènique 31

3 Vibrations dûes au mode de substitution 37

Troisième partie : Etude Ultra violet

1 Mesure des constantes d'acidité 44

2 Etude générale des spectres 51

Quatrième partie : Interprétation des résultats

1 Rappel théorique 65

2 Interprétation des résultats

- Infra rouge 69

- Ultra violet 72

- Constantes de dissociation 76

Conclusion 86

Annexes

I Infra rouge : conditions expérimentales 87

II Infra rouge : spectres 89

III Ultra violet 102

IV Figures 105

Bibliographie 119

I N T R O D U C T I O N

Depuis quelques temps, la collaboration du Laboratoire de Chimie Analytique de Monsieur CAULLET, et du laboratoire de Monsieur PETITCOLAS a permis d'entreprendre de manière systématique l'étude de la transmission des effets électroniques à travers le noyau naphtalènique.

Virey (14), le premier, a utilisé les relations d'énergie libre et notamment l'équation de Thirot (2 à 5) pour chiffrer cet effet. Par la suite, Mayer (1) et Payan (13) ont montré, que des résultats intéressants pouvaient être obtenus dans la prévision des constantes d'acidité de groupes comme $-NH_2$, $-SO_2NH_2$, -OH, -COOH.

Poursuivant le travail de Mayer sur les dérivés sulfonamidés du naphtalène, nous avons plus particulièrement étudié trois positions de substitutions $\alpha/5$, $\alpha/7$, $\beta/8$. Nous nous sommes attachés à interprêter l'influence, à travers le noyau naphtalènique, de substituants comme $-NH_2$, $-NH-COCH_3$, F, Cl, Br, I, -CN, $-OCH_3$, sur l'acidité et les fréquences d'absorption Infrarouge et ultra violette du groupement SO_2NH_2

Nous distinguerons quatre parties dans notre travail :

- Préparations et purifications des produits
- Etude par spectrophotomètrie Infrarouge, en phase solide, des dérivés préparés
- Etude par spectrophotomètrie ultra-violette et mesure des constantes de dissociation
- Interprêtation des résultats à l'aide des relations d'énergie libre.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION ET PURIFICATION DES PRODUITS

Nous voulions étudier de manière quantitative, à l'aide des relations d'énergie libre, l'influence de l'introduction en série naphtalènique d'un substituant, sur les propriétés physiques et chimiques du groupe $-SO_2NH_2$. Pour cela nous devrions choisir une série de substituants possèdant des effets électroniques différents.

Une classification des effets avait été réalisée par Ingold, et perfectionnée par Dewar.

	INGOLD	DEWAR
Statiques	Inductifs Mésomères	Induction par liaison Π Effet de champ Mésomères
Dynamiques	Inductomères Electromères	Inductoélectromères Electromères (résonance directe) du groupe réactif avec le substituant)

INGOLD et DEWAR classent les électrons en 2 catégories (Π et σ) mais Dewar suppose que les effets inductifs peuvent se propager par liaison Π alors que la théorie ne prévoit qu'une propagation par liaison σ. On note aussi l'introduction d'un effet de champ

Nous avons donc déterminé une série de substituants rendant compte le mieux possible de ces différents effets :

Substituants	"inductifs"	-H, -CN
"	Mésomères	-F, -Cl, -Br, I
"	Electromères	$-NH_2$, -NHAC, $-OCH_3$
"	charges	$-COO^-$

Nous possèdions en stock, au laboratoire, deux dérivés disubstitués du naphtalène pouvant servir de base à la préparation des dérivés cités précedemment ;

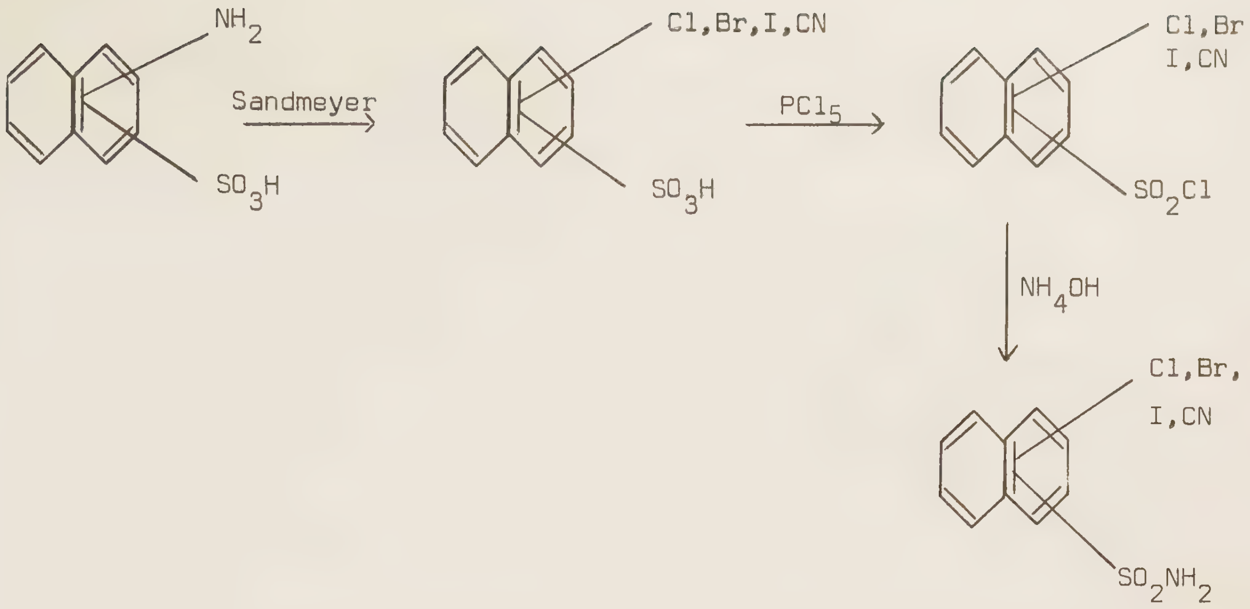
- L'acide amino naphtalène sulfonique
- L'acide hydroxy naphtalène sulfonique

ceci pour les trois positions de substitution α/5 α/7 β/8

- α,β désignant la place du groupe réactif $-SO_2NH_2$
- Le chiffre désignant la place du substituant sur le cycle naphtalènique.

A - Préparation des dérivés chlorés, bromés, Iodés, Cyanés.

Ces dérivés sont préparés à partir de l'acide amino-naphtalène sulfonique correspondant suivant la méthode générale :



Diazotation du dérivé aminé par le nitrate de sodium en milieu acide chlorhydrique, et décomposition du sel de diazonium formé en présence soit : de chlorure cuivreux, de bromure cuivreux, d'iodure cuivreux, ou de cyanure double de cuivre et de potassium, à 60°C. Le passage au sulfochlorure se fait par action du pentachlorure de phosphore, la sulfonamide par réaction du sulfochlorure sur une solution concentrée d'ammoniaque. La recristallisation a lieu en général en milieu eau-alcool, avec passage sur charbon actif.

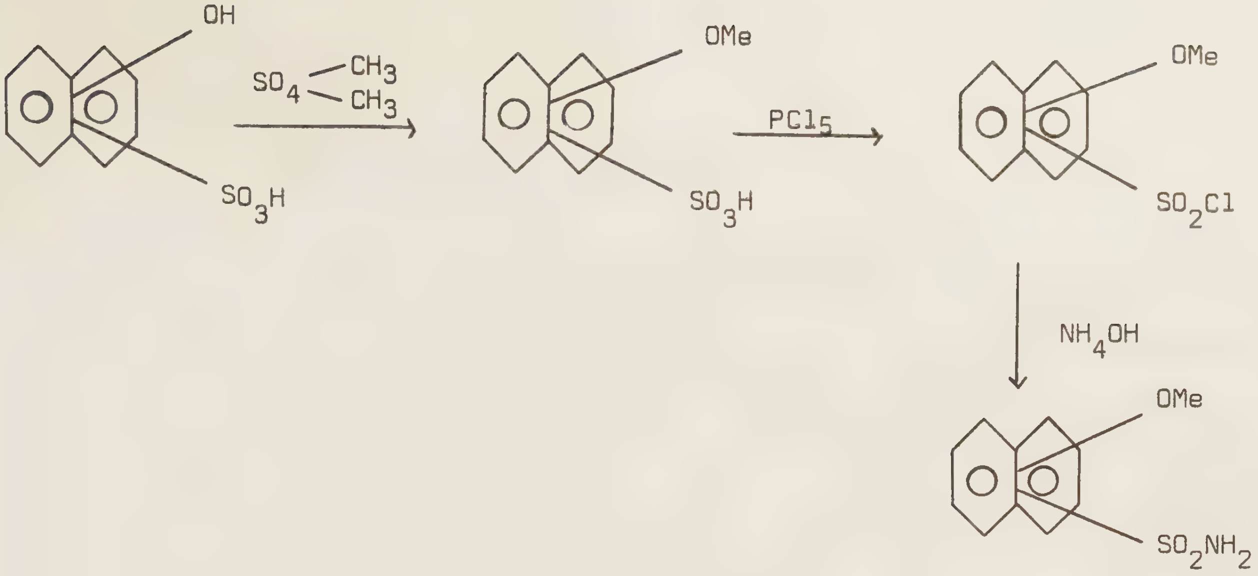
La plupart de ces dérivés sont connus, et leurs caractéristiques physiques mentionnées dans la littérature. (voir tableaux 1, 2, 3)

B - Préparation des dérivés carboxyliques

Ils ont été préparés à partir du dérivé cyané correspondant, par hydrolyse à chaud en milieu fortement basique.

C - Préparation des dérivés méthoxylés

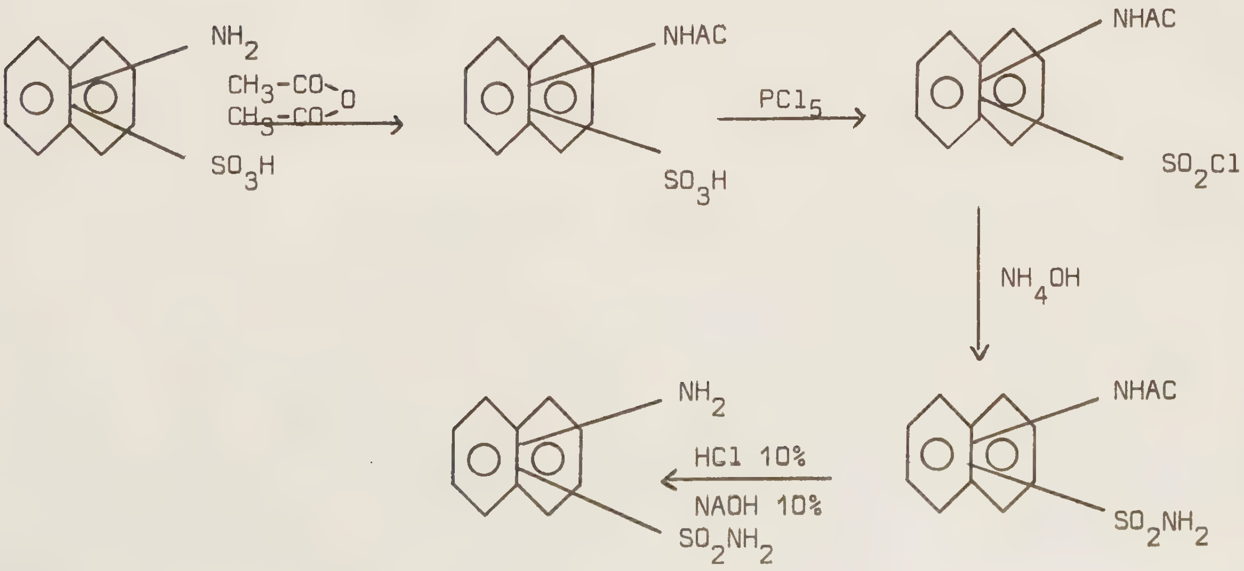
Ils ont été obtenus à partir de l'acide hydroxy naphtalène sulfonique correspondant suivant la méthode générale.



Dans une première étape l'action du sulfate de diméthyle à chaud en milieu basique, permet d'obtenir l'acide méthoxy naphtalène sulfonique correspondant. L'action de pentachlorure de phosphore sur le produit sec donne le sulfochlorure, celui-ci par action sur de l'ammoniaque concentré conduit à la sulfonamide correspondante. La recristallisation se faisant en général dans le mélange eau/alcool en présence de charbon actif.

D - <u>Préparation des dérivés aminés et acétylaminés</u>

Ils ont été préparés par MAYER (1) suivant le schéma général :



E - Préparation des dérivés fluorés

Nous avons préparé de manière systématique les fluoro naphtalène sulfonamide, dont seuls les isomères α-4, α-5 et β-6 étaient connus, (8) (9) (10) (11) (12) et obtenus par sulfonation directe de l'α et du β fluoro naphtalène. Nous avons utilisé la méthode suivante : A partir de l'acide amino naphtalène sulfonique, nous préparons, par la méthode de Mayer, l'amino naphtalène sulfonamide. Ce produit est diazoté à -10° et à la solution de sel de diazonium on ajoute du fluoborate de sodium solide de manière à saturer la solution. On laisse reposer au frigidaire et le fluoborate de diazonium précipite. Plusieurs essais ont été effectués :

- Diazotation en milieu acide chlorhydrique :

  La précipitation du fluoborate se fait mal, car le milieu est trop dilué, et les ions Cl^- gènent ensuite dans la décomposition.

- Diazotation en milieu acide fluorhydrique :

  Pour la même raison, la précipitation se fait mal

- Diazotation en milieu acide sulfurique :

  Cette méthode a donné les meilleurs résultats. Nous pouvons travailler en milieu plus concentré et les ions $SO_4^=$ ne gènent pas pour la suite de la préparation.

Le fluoborate de diazonium est filtré sur buchner. C'est un produit bien cristallisé, légèrement coloré en brun ce qui semble dû à des impuretés. Il est soluble dans pratiquement tous les solvants organiques. Cependant certains sont insolubles dans le méthanol (ou faiblement solubles), la couleur brune disparaît alors et le produit devient jaune clair. Il se recolore lentement en brun à l'air et à la lumière. Sous forme cristalline et sec il est stable à la chaleur.

Le fluoborate de diazonium est séché longuement sous vide à température ordinaire puis une décomposition thermique à sec conduit au dérivé fluoré. Nous avons fait plusieurs essais de décomposition :

- Le fluoborate sec est placé dans un ballon muni d'un flacon de garde. On chauffe le flacon jusqu'à ce que la décomposition se fasse. Il y a formation de mousses abondantes et dégagement de fumées blanches. Après décomposition, on reprend alors plusieurs fois le résidu noirâtre par l'alcool à ébullition. Beaucoup d'impuretés sont extraites en même temps et colorent l'alcool en brun rouge. Après extraction une part importante d'insolubles reste.

- Pour essayer de limiter au maximum les produits de dégradation, nous avons pensé opérer sous vide, mais les essais ont montré que la température de décomposition ne variait pratiquement pas et que les insolubles restaient toujours en quantité équivalente.

Pour obtenir les produits dissouts dans l'alcool nous avons concentré et décoloré au charbon actif, puis le produit se révèlant trop soluble nous l'avons précipité à l'eau. Le produit après plusieurs recristallisations dans le mélange eau/alcool ne donne pas de bonnes analyses et présente toujours plusieurs raies sur le chromatogramme. Ceci est sans doute dû au fait que lors de la décomposition à sec il se forme des dérivés sulfonamidés secondaires comme l'α sulfonamide naphtalène, l'hydroxy naphtalène sulfonamide et des produits de dégradation. Ces dérivés comme toutes les sulfonamides sont insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool, la recristallisation eau/alcool ne permet donc pas une purification totale. Comme il n'existe pas d'autres solvants de recristallisation nous avons été obligé d'utiliser une méthode chromatographique.

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

- colonne de verre de Ø = 20 mm, L = 40 cm
- support d'alumine neutre Prolabo
- solvant : éthanol usuel de laboratoire

L'alcool ayant servi à l'extraction, concentré de manière à avoir un volume de l'ordre de 10cm3 est introduit dans la colonne précédemment décrite. On élue avec l'alcool. Les impuretés colorées restent en tête de colonne, et on suit la progression des produits naphtalèniques par UV. On voit apparaître en général plusieurs produits fluorescents, qui descendent assez rapidement et la longueur de la colonne est suffisante pour avoir une séparation nette. Le deuxième produit ayant une trainée assez importante. L'expérience montre que le premier produit passant est le dérivé fluoré qui nous intéresse. La première fraction est alors concentrée et décolorée au charbon actif. On réalise une deuxième chromatographie sur alumine avec une colonne de taille moindre, on élimine la queue de la chromatographie. On recueille le produit après concentration et évaporation à sec de l'alcool à l'air comprimé, à l'abri de la lumière. On le conserve protégé par du papier noir.

Nous avons réalisé les dérivés fluorés suivants :

- fluoro 5 sulfonamido α naphtalène
- " 6 " α "
- " 7 " α "
- " 4 " β "
- " 7 " β "
- " 8 " β "

Pour nous assurer de la pureté du produit nous avons fait l'analyse C, H, N mais celle-ci n'est pas suffisante car l'hydroxy naphtalène sulfonamide a une masse moléculaire à peu près identique F = 19, OH = 17, et la précision de la mesure sur le % de H n'est pas suffisante pour permettre une différenciation. L'analyse de Fluor a été faite de manière systématique sur tous les produits obtenus.

Analyse des Fluoro

F	SO_2NH_2	C 53,32	H 3,58	N 6,21	F 8,43	PF Litt.	PF Trouvé
4	β	53,12	3,7	6,39	8,6		170°C
5	α	53,20	3,78	6,12	8,50	196-7	200°C
8	β	53,00	3,70	6,03	8,64		194°C
7	β	53,05	3,89	5,97	8,39		148°C
7	α	53,20	3,77	6,18	8,45		200°C
6	α	53,13	3,60	6,21	8,06		199°C

TABLEAU N° 1

Position de substitution α/5

Substituants 5	Sulfonamide α	Analyse C%	H%	N%	F%	PF trouvé °C	PF Littérature = °C
F	SO_2NH_2	Th 53,32 53,20	3,58 3,78	6,21 6,12	8,43 8,50	200°C	197
CN	SO_2NH_2	Th 56,89 56,74	3,44 3,44	12,07 12,03		227	
Cl	SO_2NH_2	Th 49,69 49,66	3,31 3,50	5,79 5,76		226	226
Br	SO_2NH_2	Th 41,97 42,14	2,81 2,82	4,89 5,20		234	233
I	SO_2NH_2	Th 36,05 35,96	2,42 2,46	4,20 4,16		241	239
OCH_3	SO_2NH_2	Th 55,69 55,39	4,64 4,69	5,90 5,70			
COOH	SO_2NH_2	Th 52,59 52,64	3,58 3,23	5,57 5,90		> 260° sublimation	
NHAC	SO_2NH_2	54,40 Th 54,56	4,70 4,57	10,40 10,60		270°C	231-2 268-9
NH_2	SO_2NH_2	54,00 Th 54,03	4,70 4,53	12,50 12,60		267°C	259-60 265

TABLEAU N° 2

Position de substitution α/7

Substituants 7	Sulfonamide α	Analyse C%	H%	N%	F%	PF Trouvé °C	PF Littérature
F	SO_2NH_2	53,32 59,20	3,60 3,77	6,20 6,18	8,43 8,45	198 - 200°	
CN	SO_2NH_2	56,89 57,00	3,44 3,35	12,07 12,23		> 260°C	
Cl	SO_2NH_2	49,69 49,59	3,31 3,44	5,79 5,54		239	235
Br	SO_2NH_2	41,97 42,11	2,81 2,74	4,89 4,87		249	209
I	SO_2NH_2	36,05 35,83	2,42 2,59	4,20 4,08		241	240
OCH_3	SO_2NH_2	55,69 55,68	4,64 4,70	5,90 5,78		193	153
NH_2	SO_2NH_2	54,03 54,1	4,53 4,5	12,60 12,7		185	
NHAC	SO_2NH_2	54,56 54,7	4,57 4,6	10,60 10,3		270	
COOH	SO_2NH_2	52,59 52,31	3,58 3,59	5,57 5,56		> 260 sublimation	

Position de substitution β/8

Substituants 8	Sulfonamide β	Analyse C%	H%	N%	F%	PF Trouvé	PF Littérature
F	SO_2NH_2	53,32 53,0	3,58 3,7	6,21 6,0	8,43 8,64	194°C	
CN	SO_2NH_2	56,89 56,6	3,44 3,6	12,07 12,2		258	
Cl	SO_2NH_2	49,69 49,3	3,31 3,2	5,79 6,0		194	185 - 186
Br	SO_2NH_2	41,97 42,0	2,81 3,0	4,89 4,8		194	193
I	SO_2NH_2	36,05 36,2	2,42 2,6	4,20 4,2		198	198
OCH_3	SO_2NH_2	55,69 55,4	4,64 4,6	5,90 5,78		≃ 160	
NH_2	SO_2NH_2	54,03 54,3	4,53 4,6	12,60 12,7		185	181
NHAC	SO_2NH_2	54,56 54,6	4,57 4,5	10,60 10,5		211	213
COOH	SO_2NH_2	52,57 52,42	3,58 3,62	5,57 5,39		260	

DEUXIEME PARTIE

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE I.R.

Si les dérivés sulfonamidés du benzène ont déjà fait l'objet de travaux par spectrophotométrie infrarouge (26 - 31 - 58), les dérivés naphtalèniques ont été très peu étudiés. JART (59) et plus récemment MAYER (1), se sont intéressés aux dérivés disubstitués isomères des amino et acétylamino naphtalène sulfonamides. Aucune étude systématique sur une position de substitution déterminée du naphtalène n'ayant été mentionnée dans la littérature, nous avons tenté de faire une analyse des spectres pour 3 positions de substitution du naphtalène α/5 α/7 β/8

L'étude par spectrophotomètrie infrarouge n'a pu être faite que sous forme solide, la solubilité des produits dans les solvants habituellement utilisés en infrarouge se révèlant trop faible.

Nous aborderons le problème de la manière suivante :

- Vibrations dûes aux substituants
- Vibrations dûes au cycle naphtalènique
  - ⊕ - squelette
  - ⊕ - Position de substitution

L'annexe I donne les conditions expérimentales, et les notations utilisées.

L'annexe II regroupe les spectres de fréquences

L'annexe IV rassemble les figures

I Vibrations dûes aux substituants

Nous avons à étudier les spectres I.R. de dérivés disubstitués en α/5, α/7 et β/8 du naphtalène. Nous nous intéresserons d'abord aux vibrations propres à chaque substituant, en essayant de faire une attribution de fréquence de vibration dans le spectre correspondant.

Nous étudierons successivement les substituants :

- SO_2NH_2 , $-NH_2$, $-NHCOCH_3$
- CN , Cl, Br, I, F, $-OCH_3$

A) Groupe $-SO_2NH_2$

Il a fait l'objet de divers travaux (15 à 20) et les auteurs s'accordent pour trouver 4 séries de vibrations.

1 - Vibrations de valence N-H : (S1 et S2)

Deux vibrations (symétrique et antisymétrique) dans la région 3200-3500 cm^{-1} d'intensité moyenne. Elles sont liées comme pour le groupe amino par une relation linéaire du genre :

$$\nu_s = A \, \nu_{as} + B$$

Plusieurs équations voisines ont été proposées (21, 22). MAYER (1) dans le cas des amino-naphtalène sulfonamides observe une relation de la forme :

$$\nu_s = 1477 + 0{,}531 \, \nu_{as} \quad (cm^{-1})$$

et dans le cas des acétyl amino naphtalène sulfonamides une autre relation de la forme

$$\nu_s = 1{,}052 \, \nu_{as} - 270 \quad (cm^{-1})$$

Pour notre part nous avons vérifié cette loi linéaire pour les trois positions de substitution étudiées, α/5, α/7, β/8

Position de substitution α/5 - Tableau n° 4

figure n° 1

Substituants	H	CN	F	Cl	Br	I	OCH_3	NHAC	NH_2
ν_s $-NH_2$ cm^{-1}	3282	3262	3248	3250	3248	3262	3287	3198	3244
ν_{as} $-NH_2$ cm^{-1}	3382	3365	3350	3346	3345	3362	3386	3295	3343

La corrélation est excellente. L'équation de la droite peut s'écrire :

$$\nu_s = \nu_{as} - 100 \quad (cm^{-1})$$

Position de substitution α/7 - Tableau n° 5

figure n° 2

Substituants	H	CN	F	Cl	Br	I	OCH_3	NH_2	NHAC	COOH
ν_s NH_2 cm^{-1}	3282	3278	3258	3265	3268	3270	3262	3236	3260	3270
ν_{as} NH_2 cm^{-1}	3382	3385	3350	3370	3365	3373	3360	3306	3360	3370

La corrélation est bonne, et l'équation de la droite s'écrira donc

$$\nu_s = 0,6\ \nu_{as} + 1247 \quad (cm^{-1})$$

<u>Position de substitution β/8</u> - Tableau n° 6

figure n° 3

Substituants	H	CN	F	Cl	Br	I	OCH_3	NH_2	NHAC
ν_s NH_2 cm^{-1}	3252	3262	3240	3240	3242	3252	3270	3234	3260
ν_{as} NH_2 cm^{-1}	3343	3365	3320	3332	3328	3348	3370	3321	3360

l'équation de la droite sera par conséquent :

$$\nu_s = 0,6\ \nu_{as} + 1244 \quad (cm^{-1})$$

Il n'existe théoriquement qu'une seule et même droite de correlation pour toutes les fonctions $-SO_2NH_2$, puisque les deux vibrations de valence symétrique et antisymétrique dépendent de la même constante de rappel.

La multiplicité des relations trouvées montre qu'il n'en est rien pratiquement.

Nous constatons cependant que les deux équations correspondant aux positions de substitutions symétriques α/7 et β/8 du naphtalène sont pratiquement identiques, ce qui est en accord avec la réciprocité des effets électroniques à travers le système transmetteur naphtalène.

2 - Vibrations de valence $-S = O$ (S4, S5)

Comme le groupe NH_2, le groupe SO_2 présente deux vibrations de valence, d'intensité forte, symétrique et antisymétrique, dans un domaine de fréquence que la littérature (16,-20, 23, 24, 25,26, 27, 28) (60) situe à

$$\nu_{as} = 1358 - 1336 \ cm^{-1}$$

$$\nu_{s} = 1169 - 1152 \ cm^{-1}$$

Ce domaine de longueur d'onde étant particulièrement riche en bandes d'absorption, ces vibrations sont souvent multiples (26) et l'attribution de leur fréquence exacte souvent difficile. D'autre part il est montré que les atomes d'oxygène ne jouent ~~pas~~ le même rôle ce qui tend à dédoubler encore les pics. (25 - 14)

BELLAMY et WILLIAMS, (21), SCHREIBER (28), ROBINSON (23) ont montré qu'il existait entre les vibrations symétrique et antisymétrique de valence du groupe $-SO_2$, une relation du même type que celle donnée pour $-NH_2$, cependant toutes ces corrélations ont été faites à partir de spectres enregistrés en solution. Pour notre part, ayant travaillé sous forme solide et pour la raison précédemment évoquée du dédoublement des pics, nous obtenons un nuage de points, (tableau 7) pour lequel il est difficile de déterminer une corrélation. Ceci est en accord avec les résultats de Mayer obtenus dans des conditions identiques et sur des produits de même type.

Tableau n° 7

Figure n° 4

Position α/5

Substituants	H	CN	Cl	Br	I	F	OCH_3	NH_2	NHAC
ν_s SO_2 cm^{-1}	1133	1144	1135	1134	1132	1144	1156	1138	1140
ν_{as} SO_2 cm^{-1}	1328	1325	1332	1328	1315	1320	1315	1300	1320

Position α/7

Substituants	H	CN	Cl	Br	I	F	OCH_3	NH_2	NHAC
ν_s SO_2 cm^{-1}	1133	1140	1135	1133	1130	1140	1138	1134	1134
ν_{as} SO_2 cm^{-1}	1328	1345	1335	1332	1328	1338	1333	1304	1338

Position β/8

Substituants	H	CN	Cl	Br	I	F	OCH_3	NH_2	NHAC
ν_s SO_2 cm^{-1}	1161	1155	1145	1140	1137	1145	1170	1156	1161
ν_{as} SO_2 cm^{-1}	1333	1340	1332	1330	1330	1330	1350	1317	1315

3 - <u>Vibration de valence S - N</u> (S6)

Bannister, Moore et Padley (29) se sont attachés à étudier la vibration de valence -SN de composés organiques. Ils utilisaient les résultats de la littérature, tous obtenus en solution. Ils donnent pour les dérivés sulfonamidés un domaine de variation de 800-920 cm^{-1}

Tanaka et Tanaka (30) montrent sur une série de dérivés sulfoniques l'apparition d'une seule bande aux alentours de 1090 cm^{-1} et pour les dérivés sulfonamidés l'apparition de deux bandes l'une vers 1090 cm^{-1} et l'autre vers 900 cm^{-1}. Ils attribuent celle à 900 cm^{-1} à la vibration de valence -SN

Brandmuller et Wahl (26) ont déterminé comme domaine de fréquence pour cette vibration 850-910 cm^{-1}

Pour notre part, nous avons obtenu les résultats suivants :

Position de substitution		α/5	900-920 cm^{-1}
"	"	α/7	890-910 cm^{-1}
"	"	β/8	905-930 cm^{-1}

Il semble effectivement que, par rapport aux dérivés naphtalèniques pour lesquels il n'y a pas de vibrations -SN possible, une deuxième bande apparaisse aux alentours de 1075-2000 cm^{-1}. Ceci mériterait une étude plus approfondie.

4 - <u>Vibration de valence C - S</u> (-S7)

Cross (18) donne comme domaine de fréquence 570-705 cm^{-1}. Bellamy (16) quant à lui trouve un domaine approximatif de 600-700 cm^{-1} avec une intensité faible. Schreiber (28) obtient lui aussi 600-700 cm^{-1}. Baxter et Coll (31) ont éprouvé la même difficulté d'identification de

l'absorption de la vibration de valence -CS, spécialement quand une vibration de cycle aromatique avoisine 700 cm^{-1}, la conjugaison avec le cycle faisant tomber sa valeur vers 570 cm^{-1}. L'attribution de cette fréquence est donc difficile, à cause de l'étendue du domaine de sortie possible, et parce qu'elle se superpose aux vibrations de déformation $-SO_2$.

5 - Vibrations de déformations SO_2 (S8 - S9)

Deux bandes de déformation doivent apparaître :

- δ SO_2
- ρ SO_2

Dans la littérature nous avons relevé les domaines de variation suivants :

- Simon Kriegsmann et Dutz (32) entre 500 - 600 cm^{-1}
- Colthup (33) entre 520 - 600 cm^{-1}
- Freemann et Hambly (34) 530 - 540 cm^{-1}
- Brandmuller et Wahl (26) 500 - 600 cm^{-1}

Seuls Kolesnik et Kozlov (35) ont mis en évidence un domaine pour chacune des vibrations

δ (SO_2) 532 - 570 cm^{-1}

ρ (SO_2) 565 - 610 cm^{-1}

Nous observons sur les spectres étudiés, dans le domaine 500-600 cm^{-1} différentes absorptions, nous ne pouvons pas faire d'attributions précises car dans ce domaine, plusieurs bandes du naphtalène et des bandes de combinaison sont présentes.

6 - Vibrations de déformation N-H (S3)

Ces vibrations ont été très peu étudiées dans la littérature : Bellamy (16), Cross (18) donnent comme domaine de fréquence, l'un 1650 - 1590 cm^{-1}, l'autre 1650 - 1620 cm^{-1}.

Nous pouvons attribuer de manière précise cette vibration dans les spectres des produits que nous étudions :

Position	$\alpha/5$	1635-1610 cm^{-1}
"	$\alpha/7$	1640-1615 cm^{-1}
"	$\beta/8$	1637-1615 cm^{-1}

B) <u>GROUPE AMINO</u>

1 - Vibrations de valence N-H (A1 et A2)

Les vibrations de valence -NH qui apparaissent dans la région 3000-4000 cm^{-1} ont fait l'objet de nombreuses publications (26 - 14 à 22), Bellamy (16), Krueger et Thompson (22), ont donné les relations liant les vibrations -NH, symétriques et antisymétriques. Mayer (1) a étudié plus particulièrement le problème des amino naphtalène sulfonamides et acétyl amino naphtalène sulfonamides, et montré que deux types de spectres apparaissaient avec 3 ou 4 pics, pouvant être attribués aux vibrations de valence -NH des groupes $-SO_2NH_2$ et $-NH_2$

Position α/5	3 pics
α/7, β/8	4 pics

2 - Vibrations de déformation N-H (A3)

Comme pour le groupe $-SO_2NH_2$ la littérature mentionne une absorption dans le domaine 1650-1630 cm^{-1}, d'intensité moyenne ou forte.

Claverie - Garrigou Lagrange (36) se basant sur des données bibliographiques, observent une vibration de balancement NH_2 vers 1050 cm^{-1}, (bande très faible pour l'amino 1 naphtalène) et une autre bande de déformation vers 700 cm^{-1}.

En ce qui nous concerne, nous observons bien la bande située aux alentours de 1650 cm^{-1}, mais rien ne nous permet d'affirmer la présence de la deuxième vibration vers 700 cm^{-1}.

Position	α/5	1630 cm^{-1}
	α/7	1637 cm^{-1}
	β/8	1625 cm^{-1}

3 - Vibration de valence -C-N (A4)

Elle apparaît dans un domaine de 1340-1250 cm^{-1}. En fait elle est très difficile à observer dans le cas de dérivés sulfoniques car en général elle est masquée par la vibration de valence symétrique S-O. On admet qu'elle est responsable pour une part du dédoublement de cette raie par couplage.

C) GROUPE ACETYLAMINO

Cross (18) signale un certain nombre de vibrations, en plus des vibrations de valence N-H et appelées amide I, II, III.

1 - Vibration de valence N-H (AcI)

Elles sont assez semblables à celles du groupe $-NH_2$, mais sortent à une fréquence légèrement plus faible. Mayer (1) a étudié plus spécialement le cas des acétyl amino naphtalène sulfonamides.

Dans le cas des dérivés en position α/5 et β/8 cette vibration est masquée par les vibrations du groupe NH_2.

En position α/7 sa fréquence de sortie est de 3338 cm^{-1}

2 - Vibration amide I (Ac2)

Cette vibration correspond à la vibration de valence C = O, elle apparaît avec une forte intensité vers 1690-1650 cm^{-1}. On admet généralement cette attribution bien que cette bande soit nettement inférieure à celle des cétones ou aldéhydes, en expliquant l'abaissement de fréquence

par la présence d'une certaine quantité de formes excitées.

Cette vibration est très nettement visible sur nos spectres :

Position	α/5	1640 cm^{-1}
"	α/7	1685 cm^{-1}
"	β/8	1665 cm^{-1}

3 - <u>Vibration Amide II</u> (Ac3)

Thompson et Coll. (37) pensent que cette absorption est dûe à une vibration de déformation N-H. Une deuxième hypothèse conduit à l'attribuer à la liaison C-N qui absorberait à cette fréquence car elle se trouverait renforcée par résonnance avec -C=O (16).

Cette vibration se situe aux alentours de 1500-1550 cm^{-1}.

Pour notre part, nous n'observons pas dans ce domaine de bandes d'absorption pouvant être dûes à ce groupe.

4 - <u>Vibration Amide III</u> (Ac4)

Lecomte (17) se basant sur l'hypothèse de FRASER pense que le couplage -C=O, -C=N est responsable d'une absorption se situant vers 1290 cm^{-1} Cette hypothèse présente l'avantage d'expliquer l'ensemble des phénomènes d'absorption du groupe Amide.

Nous trouvons une bande d'intensité faible dans cette région que nous attribuerons à cette vibration :

Position	α/5	1262 cm^{-1}
"	α/7	1275 cm^{-1}
"	β/8	1282 cm^{-1}

D) HALOGENES

Les spectres des dérivés α et β mono halogènes ont été publiés par FERGUSON et WERNER (38) mais aucune attribution précise n'avait été faite.

Cross (18) donne pour les vibrations de valence des composés halogénés organiques le domaine de fréquences de sortie :

-C-F	1110-1000 cm^{-1}	X_1
-C-Cl	750-700 cm^{-1}	X_2
-C-Br	650 cm^{-1}	X_3
-C-I	600-500 cm^{-1}	X_4

Bellamy (16) dans son étude des composés halogénés observe les valeurs suivantes :

-C-F	1400-1000 cm^{-1}
-C-Cl	800-600 cm^{-1}
-C-Br	600-500 cm^{-1}
-C-I	500 cm^{-1}

L'intensité de ces vibrations est en général assez forte.

Le repérage de la fréquence de vibration -C-F n'a pu être faite car elle se superpose à l'absorption des vibrations de valence du groupe $-SO_2$

Les vibrations -C-Cl ont pu être déterminées

	Position	α/5	755 cm^{-1}
X_2	"	α/7	782 cm^{-1}
	"	β/8	750 cm^{-1}

leur intensité est moyenne

Les vibrations -C-Br ont été obtenues par comparaison avec les autres spectres de la série

Position	α/5	600 cm^{-1}
"	α/7	610 cm^{-1}
"	β/8	640 cm^{-1}

Cette attribution est assez douteuse car nous ne disposions pas d'assez de dérivés halogénés. Pour la même raison la vibration -C-I n'a pas été mise en évidence.

E) GROUPE CYANE

Cross - (18) donne pour les nitriles un domaine de fréquence de 2220-2240 cm^{-1}. Cette vibration de valence a fait l'objet de nombreux travaux car elle est intense et se situe dans un domaine où il y a peu d'autres absorptions.

Krueger et thompson ont étudié (22) la vibration de valence -C≡N sur 45 benzènes disubstitués. Ils trouvent un domaine de variation de 2215-2242 cm^{-1}

Nous pouvons déterminer sans ambiguité sa fréquence :

	Position	α/5	2225 cm^{-1}
C_1	"	α/7	2238 cm^{-1}
	"	β/8	2234 cm^{-1}

Claverie-Garrigou Lagrange (36) admettent au groupe nitrile deux vibrations de déformation δ (C≡N) et γ (C≡N) pour le cyano-1-naphtalène à respectivement 538 cm^{-1} et 371 cm^{-1}.

J.M. Lebas (39) trouve aussi pour le groupe nitrile deux vibrations de déformation à 545 cm^{-1} et 376 cm^{-1}.

Les spectres de nos dérivés cyanés présentent dans la région de 600 cm^{-1} une absorption que l'on ne retrouve pas dans les autres dérivés étudiés.

Nous l'attribuerons à cette vibration : (C2)

Position	α/5	590 cm^{-1}
"	α/7	600 cm^{-1}
"	β/8	595 cm^{-1}

F) GROUPE METHOXY

1 - Vibrations de valence $-CH_3$ (MI)

D'après Cross le domaine de vibration est un peu plus faible que pour les vibrations de valence des -CH aliphatiques : 2830-2815 cm^{-1}

Nous avons obtenu :

Position	α/5	3010 cm^{-1}
"	α/7	3010 cm^{-1}
"	β/8	2950 cm^{-1}

2 - Vibrations attribuées à -C-O (M2 M3)

D'après Colthup (33) on observe pour les éthers méta substitués du benzène une forte bande vers 1300 cm^{-1} et une autre d'intensité moyenne vers 1000-1070 cm^{-1}.

Barnes qui a étudié les dérivés O, M, P du benzène (40) et Bellamy (16), sont d'accord avec Colthup.

Nous observons

Position	/5	1260 cm^{-1}	Forte	1010 cm^{-1}	Moyenne
"	/7	1245 cm^{-1}	Forte	1035 cm^{-1}	Moyenne
"	/8	1240 cm^{-1}	Moyenne	1000 cm^{-1}	Moyenne

Les produits portant le groupe méthoxy, semblent présenter une bande caractéristique vers 1450 cm^{-1}. Il ne nous est pas possible cependant de l'expliquer avec précision.

Position	α/5	1460 cm^{-1}
"	α/7	1465 cm^{-1}
"	β/8	1460 cm^{-1}

Tableau récapitulatif N° 8

Groupe réactif	domaine cm^{-1} de variations	Attributions	
SO_2NH_2	3200 - 3500 cm^{-1}	ν NH Asym. ν NH sym	S_1 S_2
	1640 - 1590	δ NH	S_3
	1358 - 1336	ν SO_2 Asym.	S_4
	1169 - 1152	ν SO_2 sym.	S_5
	920 - 800	ν S-N	S_6
	≃ 600	ν C-S	S_7
	600 - 520	δ SO_2	S_8 et S_9
NH_2	3000 - 4000 cm^{-1}	ν NH Asym.	A_1
		ν NH Sym.	A_2
	1650 - 1630 λ	δ NH	A_3
	1340 - 1250	ν CN	A_4
$NH - CO - CH_3$	3500 - 3100	ν NH	Ac_1
	1690 - 1650	ν CO Amide I	Ac_2
	1555 - 1530	Amide II	Ac_3
	1295 - 1280	Amide III	Ac_4
Halogènes F, Cl, Br, I	1000 - 1110	⋝C - F	X_1
	750 - 700	⋝C - Cl	X_2
	600 - 500	⋝C - Br	X_3
	≃ 500	⋝C - I	X_4

Tableau récapitulatif n° 8 (suite)

Groupe réactif	domaine cm^{-1} de variations	Attributions	
Nitriles	2220 - 2240 cm^{-1}	ν C ≡ N	C_1
	≃ 540 cm^{-1}	δ C ≡ N	C_2
	≃ 371 cm^{-1}	γ C ≡ N	
Méthoxy	2830 - 2815	ν CH	M_1
	1240 - 1260	ν -CO	M_2
	1000 - 1035		M_3
	≃ 1460		M_4

II VIBRATIONS DUES AU CYCLE NAPHTALENIQUE

Le cycle naphtalènique a été longuement étudié en I.R entre 1955 et 1960 (41 à 46). Les auteurs sont d'accord pour accorder au naphtalène une symétrie D2H (voir tableau n° 9).

Claverie Garrigou-Lagrange en 1963 (36) ont repris l'ensemble des travaux publiés sur le cycle naphtalènique de manière critique et ont poursuivi l'étude sur une vingtaine de dérivés monosubstitués. Plus récemment au laboratoire, différentes études ont été réalisées (1, 47, 48, 49) sur un grand nombre de dérivés substitués du naphtalène.

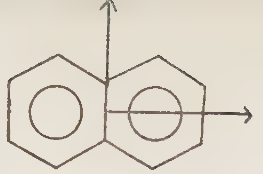
Possèdant 3 séries de dérivés disubstitués isomères de position nous allons poursuivre l'attribution.

A - Vibrations du squelette naphtalènique

Le tableau n° 9 obtenu par calcul théorique indique le nombre de vibrations appartenant à chaque groupe de symétrie et leur activité I.R. Nous voyons que seuls 3 groupes de symétrie donnent des vibrations actives en I.R, ce sont B1u, B2u, B3u. Contrairement aux affirmations de Luther et Coll. (41) le groupe de symétrie A1u ne donne pas de vibrations actives en I.R.

Nous admettons donc que le nombre total de vibrations actives en I.R. est de 20.

Le tableau n° 10 compare les attributions proposées par différents auteurs pour les vibrations actives en I.R du naphtalène pur, à celles observées par Virey (49) et Mayer (1) sur des dérivés isomères disubstitués.



Symétrie D_2H

Tableau n° 9

Mode de symétrie	Mouvement d'ensemble de la molécule	Nombre de vibrations C-C	Nombre de vibrations C-H	Activité
Ag		5	4	i
Au		2	2	i
B_1g	Rz	4	4	i
B1u	Tz	2	2	Mz
B2g	Rx	1	2	i
B2u	Tx	4	4	Mx
B3g	Ry	2	2	i
B3u	Ty	4	4	My

Tableau n° 10

Mode de vibration	ZHIRKOV cm^{-1}	LIPPINCOTT et O'REILLY cm^{-1}	MAC. CLELLAN PIMENTEL cm^{-1}	CLAVERIE GARRIGOU-LAGRANGE cm^{-1}	MAYER VIREY cm^{-1}	Notations
Bending CH. hors du plan	957	957	956	955	950 - 970	N_{13}
" "	782	782	780	783		N_{15}
Défor. Squelette non plan.	475	475	475	475		N_{18}
Défor. parapluie	176	176	176	176		N_{20}
Stretching CH	3014	3014	3034		3030 - 3100	N_2
" "	2994	2947	2942			N_4
Stretching C-C	1595	1595	1601	1596	1590 - 1610	N_6
" "	1387	1387	1385	1389	1385 - 1405	N_8
Défor. plane CH	1268	1268	1268	1266	1260 - 1285	N_9
" " "	1139	1139	1125	1126 ou 1136	1100 - 1125	N_{11}
défor. plane squel.	825	752	620	618		N_{16}
" " "	361	361	362	362		N_{19}
Stretching CH	3070	3072	3070			N_1
" "	2976	2976	2984			N_3
Stretching C - C	1716	1680	1723			N_5
" "	1510	1510	1508	1509	1490 - 1515	N_7
Défor. plane CH	1211	1211	1143	1126 - 1136	1360 1200 - 1225	N_{10}
" " "	1011	1012	1012	1008	1000 - 1035	N_{12}
Respirat. squel.	876	876	742	884		N_{14}
Défor. plane squel.	618	618	581	558		N_{17}

Dans ce cas, certaines vibrations deviennent impossibles, et d'autres voient leurs fréquences modifiées et leur intensité diminuée.

Nous avons adopté la notation suivante :

Vibrations fondamentales	N1, N2, N3 ...
Bandes de combinaison	N'1, N'2, N'3 ...
Bandes liées à la substitution	P1, P2, P3, P4

Toutes les attributions ont été regroupées dans les tableaux n° 11

Tableau n° 11

Vibrations du naphtalène

affectation	Domaine de fréquence cm^{-1}	Intensité	Attributions et Remarques
N_1	3050 - 3140	M	Stretching CH (B_3u)
N_2	3080 - 3020	TP	" " (B_2u)
N_6	1580 - 1600	M	Stretching C-C (B_2u)
N'_1	1535 - 1575	M	Combinaison entre les vibrations planes du noyau et la liaison de valence ν (C-X)
N_7	1490 - 1510	M	Stretching C-C (B_3u)
N'_2	1425 - 1460	Mf	Combinaison dédoublée pour les positions 1/7 et 2/8. Garrigou Lagrange trouvent 2 2 bandes de combinaisons 1) 1430 1450 attribuée à un couplage entre les vibrations planes du noyau et la liaison de valence (C-X) 2) 1450-1470 idem
N_8	1375 - 1400	M	Stretching C-C (B_2u)
N'_3			Garrigou Lagrange attribuent d'autres bandes de combinaison dans cette région. Difficile à cause de ν_{as} (SO_2)
N_9	1230 - 1275	f	déformation plane CH (B_2u)
N_{10}	1207 - 1230	MF	déformation plane CH (B_3u) dédoublée dans les 3 cas
N_{11}			Garrigou Lagrange donnent 2 vibrations aux alentours de 1140 - 1160 cm^{-1} 1) l'une dûe à une vibration Ag 2) l'autre " " " " B_1g Attributions délicates à cause de ν_s (SO_2) fort

Tableau n° 11 (Suite)

ffectation	Domaine de fréquence cm^{-1}	Intensité	Attributions et Remarques
N_{11}			3) Déformation plane CH(B_2u) à 1100 - 1125
N'_4	1070 - 1115	f	dédoublée en 2 vibrations Garrigou Lagrange trouvent 3 groupes de vibrations dans ce domaine. 1 seule est attribuée à un couplage B_1g - ν (C - X)
N_{12}	1020 - 1060	f	déformation plane CH (B_3u) bande dédoublée
N'_5	965 - 1000	M	Garrigou-Lagrange attribuent cette vibration à (Au ou B_3g)
N_{13}	950 - 980	f	Bending CH hors du plan (B_1u)
N'_6	915 - 940	Mf	combinaison
N_{14}	835 - 885	M	Respiration squelette (B_3u)
N_{15}	820 - 840	M	Observable à l'état solide. déformation CH
N_{16}	775 - 825	M	Bending CH hors du plan (B_1u)
N_{17}	715 - 740	f	n'apparaît que dans la position 1/5 car masqué par P_3 . Déformation plane squelette (B_2u)
N'_7	630 - 635	M	Non attribué
N_{18}	600 - 670	M	Déformation plane squelette (B_3u)

Ne disposant pas de suffisamment de renseignements au dessous de 600 cm^{-1} nous n'avons pas fait d'attributions précises.

III VIBRATIONS ATTRIBUEES AU MODE DE SUBSTITUTION DU CYCLE

On appelle ainsi les vibrations de déformations hors du plan δ - CH des hydrogènes directement liés aux carbones du cycle. De nombreuses études ont été faites sur le benzène (50 à 52, 15 à 17) et sur le naphtalène (36, 53 à 57) pour prévoir les domaines de fréquences de sortie de ces vibrations et pour essayer de déterminer à partir du spectre le mode de substitution du composé étudié.

Les auteurs s'accordent pour dire que les atomes d'hydrogène directement liés au noyau ne vibrent pas de manière isolée, mais que leurs vibrations résultent de couplages entre plusieurs atomes d'hydrogène voisins sur le cycle. Les vibrations simples se confondant alors en une seule plus intense.

Les notations usuelles sont P1, P2, P3, P4 suivant que 1, 2, 3, 4 atomes d'hydrogène sont adjacents sur le cycle.

FLETT (15) donne comme domaine général de fréquence de vibration :

P1	900 - 860 cm^{-1}
P2	860 - 800 cm^{-1}
P3	810 - 750 cm^{-1}
P4	770 - 735 cm^{-1}

Les produits que nous étudions ayant une structure voisine, et pouvant être regroupés par position de substitution, le domaine de variation de chacune des vibrations doit être beaucoup plus restreint.

Werner et Coll. (54) ont étudié ces vibrations en fonction de la position de substitution sur des dérivés disubstitués du naphtalène en position 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6, 1-7, 1-8, 2-3, 2-6, 2-7.

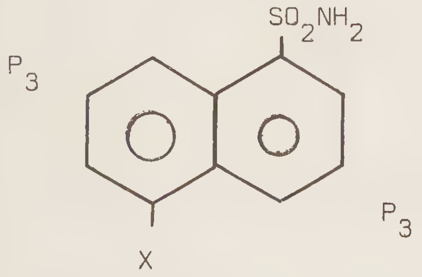
Hawkins et Coll. (55) étudiant ces mêmes vibrations sur environ 170 dérivés substitués du naphtalène ont délimité les domaines de fréquence de chacune de ces vibrations avec une bonne précision :

P1	843 - 896 cm^{-1}
P2	799 - 847 cm^{-1}
P3	773 - 820 cm^{-1}
P4	726 - 774 cm^{-1}

Il semble cependant que l'on ne puisse pas de manière simple déduire de la présence de ces vibrations sur le spectre, le mode de substitution de la molécule, car les plages de fréquences possibles de chacune des vibrations se recouvrent, celles-ci dépendant aussi beaucoup des autres substituants du cycle qui agissent directement sur le couplage des vibrations en déplaçant leurs fréquences de sortie.

Nous avons résumé dans un tableau les attributions faites expérimentalement.

Tableau n° 12

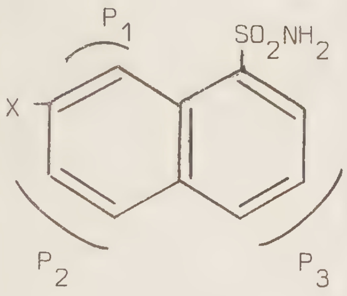
	X	P_3 cm^{-1}	P_4 cm^{-1}
	H	805	770
	CN	797	
	F	780	
Position α/5	Cl	785	
	Br	782	
	I	792	
	OCH_3	785	
	NH_2	785	
	NHAC	785	

Excepté l'α sulfonamido naphtalène qui doit être considéré avec les dérivés monosubstitués, nous sommes en accord avec Werner et Coll. (54) qui ont obtenu une gamme de

$$P3 = 770 - 795\ cm^{-1}$$

en étudiant 7 dérivés α/5 disubstitués

Tableau n° 13

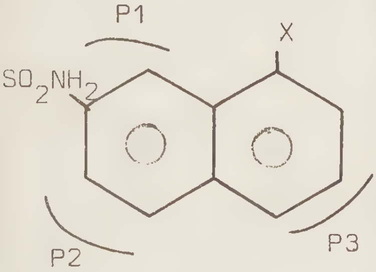
	X	P_1 cm^{-1}	P_2 cm^{-1}	P_3 cm^{-1}	P_4 cm^{-1}
	H			805	770
Position α/7	CN	847	830	752	
	F	857	832	745	
	Cl	847	830	745	
	Br	862	827 - 832	747	
	I	862	815	745	
	OCH_3	840	825	740	
	NH_2	855	837	745	
P_1 P_2 P_3	NHAC	870	835	750	

Werner et Coll. (54) ont obtenu sur neuf dérivés disubstitués en α/7 une gamme de fréquences P_3 = 730 - 760 cm^{-1}

P_2 = 820 - 840 cm^{-1}

P_1 est assez mal déterminé, ce qui correspond tout à fait à ce que nous avons obtenu.

Tableau n° 14

	X	P_1 cm^{-1}	P_2 cm^{-1}	P_3 cm^{-1}	P_4 cm^{-1}
Position β/8	H	[illegible]	830		757
	CN	890	845	752	
	F	895	830	747	
	Cl	892	832	737	
	Br	892	830	737	
	I	890	830	737	
	OCH_3	900	830	760	
	NH_2	890	830	740	
	NHAC	897	832	750	

Nous pouvons donc déduire des domaines de variations de fréquences des vibrations P1, P2, P3, P4 pour chacune des positions de substitution étudiées.

Tableau n° 15

	Position α/5	α/7	β/8
P1		840 - 870	890 - 897
P2		815 - 837	830 - 845
P3	782 - 797	740 - 752	737 - 752
P4			

Ces domaines recouvrent bien ceux donnés par la littérature (54), on remarque cependant que pour les dérivés α et β naphtalène

sulfonamides, les fréquences de vibrations sont sensiblement différentes. Ceci peut s'expliquer par le fait que les couplages intervenant sont modifiés par la présence d'un atome d'hydrogène supplémentaire sur le noyau. Nous vérifions cette hypothèse en les classant avec les produits monosubstitués du naphtalène étudiés par Wang et Sanders (56)

α Subst.	P3 784 - 813	Observé 805
	P4 765 - 782	Observé 770
β Subst.	P1 835 - 862	Observé 872
	P2 809 - 777	Observé 830
	P3 737 - 758	Observé 757

Il est normal de trouver des fréquences à la limite supérieure du domaine observé par Wang et Sanders du fait du caractère faiblement donneur du groupe $-SO_2NH_2$

TROISIEME PARTIE

SPECTROSCOPIE ULTRA VIOLETTE

ETUDE DE L'ABSORPTION DANS L'ULTRA VIOLET

Le but premier de l'étude ultra violette des trois séries de dérivés disubstitués isomères de position α/5, α/7, β/8, du naphtalène que nous avons à étudier, était la mesure des constantes d'acidité, propriété qui pouvait être directement reliée à la transmission des effets électroniques à travers le noyau naphtalènique, par l'intermédiaire des constantes de substituants. La mesure ne pouvait être réalisée que par cette méthode, nos produits étant trop peu solubles dans l'eau pour qu'une méthode conductimètrique soit possible.

Disposant d'une série de spectres d'absorption ultra violette de dérivés disubstitués en α/5, α/7, β/8 du naphtalène, il était possible de dégager des idées générales sur la forme des spectres, et sur les modifications apportées par l'introduction de substituants ayant des effets inductifs et mésomères différents. Il s'est avéré nécessaire pour mener à bien cette étude, de tracer les spectres d'absorption ultra violette de quelques dérivés monosubstitués du naphtalène.

Voir en annexe n° 3 un exemple de spectres obtenus et les conditions d'enregistrement utilisées.

A MESURE DES CONSTANTES D'ACIDITE

1 Rappels théoriques

La mesure des constantes d'acidité par la mesure spectrophotométrique ultra violette, est couramment utilisée (62). Elle est basée sur la différence d'absorption des deux formes acide et basique d'un équilibre ionique ce qui modifie l'allure des courbes obtenues.

Soit l'équilibre :

$$A \rightleftarrows B^- + H^+$$

La constante d'équilibre est :

$$K_a = \frac{a_{B^-} \times a_{H^+}}{a_A} \qquad a = \text{activité de l'ion considéré}$$

L'activité d'un ion est relié à sa concentration par la formule

$$a_{B^-} = \gamma_{B^-} \left[B^-\right] \qquad \gamma_{B^-} = \text{coefficient d'activité de l'ion considéré}$$

$$K_A = a_{H^+} \frac{[B^-]}{[A]} \frac{\gamma_{B^-}}{\gamma_A} \qquad PK'_A = P_H - \log \gamma \frac{[B^-]}{[A]} \quad (1)$$

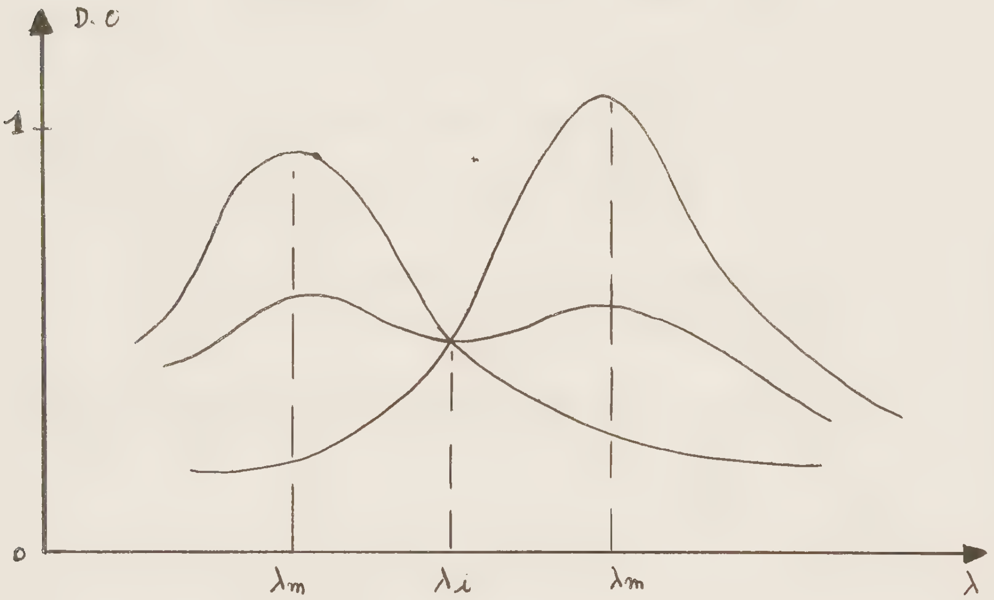
Nos produits suivant la loi de BEER-LAMBERT, les densités optiques mesurées sont proportionnelles aux concentrations des formes qui absorbent, à une longueur d'onde déterminée. Au cours d'une dissociation acide-base deux formes sont susceptibles d'intervenir :

- La forme acide (A) coefficient d'extinction molaire $\varepsilon_{A(\lambda)}$
- la forme basique (B) " " " $\varepsilon_{B(\lambda)}$

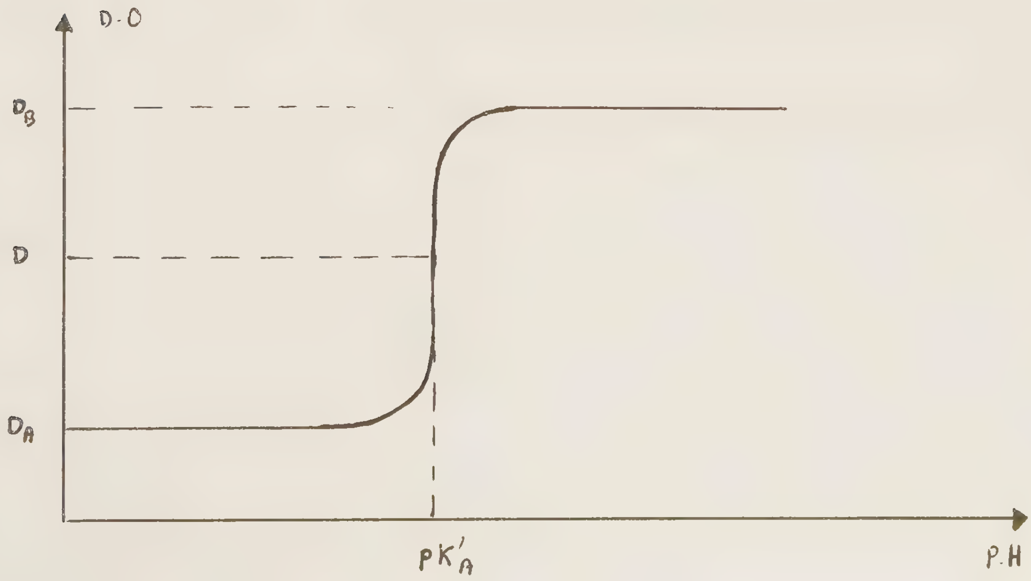
en général $\varepsilon_{\lambda A} = \varepsilon_{\lambda B}$ ce qui entraine une modification du spectre ultra-

violet avec la modification du pH de la solution. Nous obtenons donc un faisceau de courbes lorsque l'on fait varier le pH des solutions, ce faisceau passe par un point commun à toutes les courbes, le point isobestique pour lequel

$$\varepsilon_{A(\lambda)} = \varepsilon_{B(\lambda)}$$



Si nous choisissons une longueur d'onde telle que la différence d'absorption entre les deux formes acide et basique soit la plus grande possible, nous pouvons tracer à cette longueur d'onde la courbe D.O = f (pH)



Db = absorption de la forme basique seule

Da = " " " acide seule

A = concentration en forme acide

B = concentration en forme basique

Tout point de cette courbe est tel que $\dfrac{D - D_A}{D_B - D} = \dfrac{[B]}{[C]}$

en particulier au point d'inflexion de cette courbe

$$D - D_A = D_B - D \qquad [B] = [A]$$

Donc $\boxed{PK'_A = P_H}$

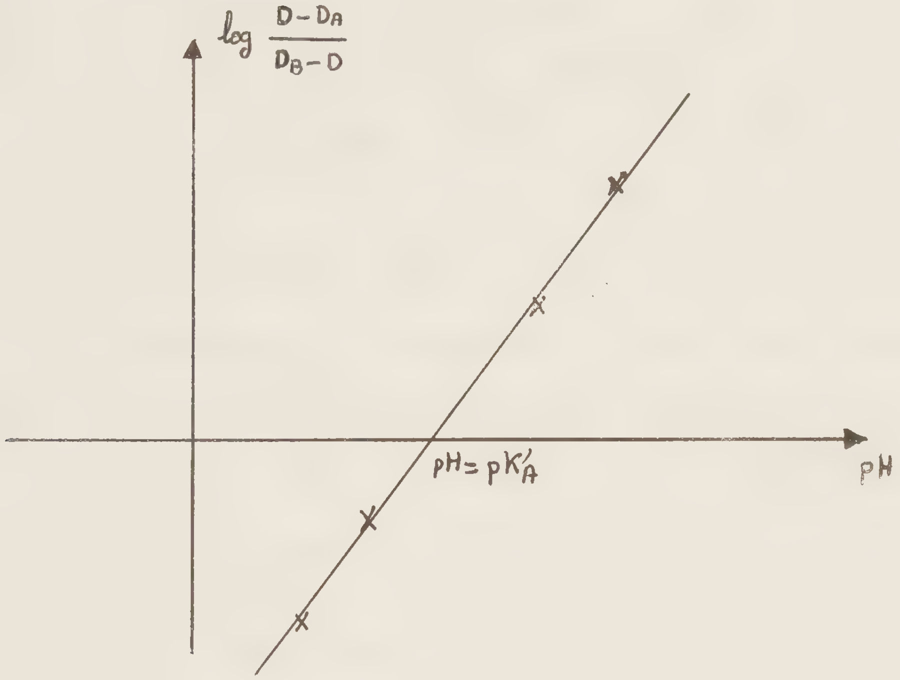
Une deuxième méthode consiste à tracer pour chaque densité optique D intermédiaire la courbe

$$\log \frac{D - D_A}{D_B - D} = f\ (P_H)$$

d'après l'équation (1) cette courbe est une droite qui coupe l'axe

$$\log \frac{D - D_A}{D_B - D} = 0 \quad \text{pour } PH = PK'_A$$

Nous avons utilisé systématiquement ces deux méthodes pour la détermination des PK, elles se sont avérées concordantes.



2 Conditions expérimentales

Dans ce cas précis les conditions expérimentales revêtent une importance toute particulière, puisque nous mesurons des différences de PK qui seront au maximum de 0,3 ou 0,4 unité

Nous avons essayé de limiter au maximum les effets des facteurs influents sur le coefficient de dissociation:

a) la température des solutions est fixée à l'aide d'un bain à 25°C ± 1, en traçant les spectres d'absorption ultra violette à l'aide d'une cellule thermostatée à cette température.

b) Le gaz carbonique de l'air : toutes les mesures de PH ont été effectuées sous atmosphère d'azote.

c) La force ionique de la solution : les solutions de force ionique constante et égale à 0,05 ont été réalisées dans des tampons Ethanolamine-Acide chlorhydrique-KCl, la quantité de produit étant maintenue constante. Nous évitons ainsi les erreurs possibles dûes à la correction de force ionique par des équations approchées.

d) l'étalonnage du pHmètre : Il a été réalisé à l'aide de tampons de précision dans la zone de pH utilisée. Le fait de travailler en solutions tampons limitant cette erreur.

Compte tenu de ces précautions nous pouvons estimer que le PK'_a est obtenu avec une précision de ± 0,02

3 Résultats

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Position de substitution α/5

Tableau n° 16

Substituants	H	CN	Cl	Br	I	F	OCH_3	NH_2	NHAC	COOH
PK θ = 25°C μ = 0,05	9,86	9,56	9,66	9,65	9,60	9,68	9,87	9,98	9,83	9,92

Position de substitution α/7

Substituants	H	CN	Cl	Br	I	F	OCH_3	NH_2	NHAC	COOH
PK θ = 25°C μ = 0,05	9,86	9,42	9,65	9,65	9,70	9,75	9,85	10,02	9,74	9,95

Position de substitution β/8

Substituants	H	CN	Cl	Br	I	F	OCH_3	NH_2	NHAC	
PK θ = 25°C μ = 0,05	9,85	9,54	9,68	9,72	9,71	9,75	9,84	10,00	9,87	

Les PK de ces produits n'ont pas été mentionnés dans la littérature. Seuls Dauphin, Kergomard et Verschambre (6, 7) et Willi (63) ont étudié les PK des dérivés sulfonamidés du benzène.

Dauphin, Kergomard et Verschambre ont travaillé en solution hydroalcoolique à 50% en poids et à 20°C.

Willi a travaillé dans l'eau en milieu tamponné, avec une force ionique de μ = 0,1 et à 20%c

Ces résultats bien que n'ayant pas été enregistrés dans les mêmes conditions peuvent nous servir à vérifier la validité de la méthode utilisée. Nous avons travaillé sur le benzène sulfonamide pour lequel nous avons obtenu un PK = 9,99.

Dauphin et Kergomard PK = 11,33

Willi PK = 10,00

Ces trois résultats paraissent logiques, en effet par rapport à Dauphin et Kergomard le fait de travailler en solution aqueuse fait baisser la valeur du PK. Par rapport à Willi nous avons travaillé à force ionique plus faible ce qui a tendance à diminuer le pK, mais à température plus élevée ce qui à tendance à l'augmenter dans sensiblement les mêmes proportions. Il est donc normal d'obtenir une valeur aussi voisine de celle de Willi.

CONCLUSIONS

Le manque de solubilité de nos produits dans l'eau, nous a obligé à déterminer le PK par variation d'absorption U.V. La précision très grande nécessaire nous a obligé à travailler avec des conditions opératoires très rigoureuses. D'autant plus que la différence d'absorption entre les formes acides et basiques des sulfonamides étudiées n'était pas très importante. Néanmoins ces mesures ont donné des résultats très reproductibles et précis sur le benzène sulfonamide dont nous avions trouvé le PK dans la littérature.

B ETUDE DES SPECTRES

La littérature (64 à 77) montre que de nombreux auteurs se sont intéressés aux spectres U.V. des dérivés benzèniques et naphtalèniques. Ils ont abordé le problème à la fois sous l'angle qualitatif (64 à 69 - 71 à 77) et sous l'angle quantitatif (70 - 78) mais aucune corrélation à l'aide (80 - 99) de l'équation de THIROT n'a été faite.

Dans ce chapitre nous n'étudierons que l'aspect qualitatif de l'étude U.V., c'est-à-dire, l'étude de la forme des spectres obtenus, le nombre de bandes distinctes, les intensités de ces bandes, les modifications de spectres survenant en fonction des divers substituants. Pour cela nous avons repris les résultats de la littérature, que nous avons complété à l'aide de nos observations personnelles.

L'aspect quantitatif, influence de la substitution sur les longueurs d'ondes des maximas d'absorption, sera traité dans la deuxième partie de notre travail, consacrée à la quantification des effets de substituants à l'aide des relations d'énergie libre.

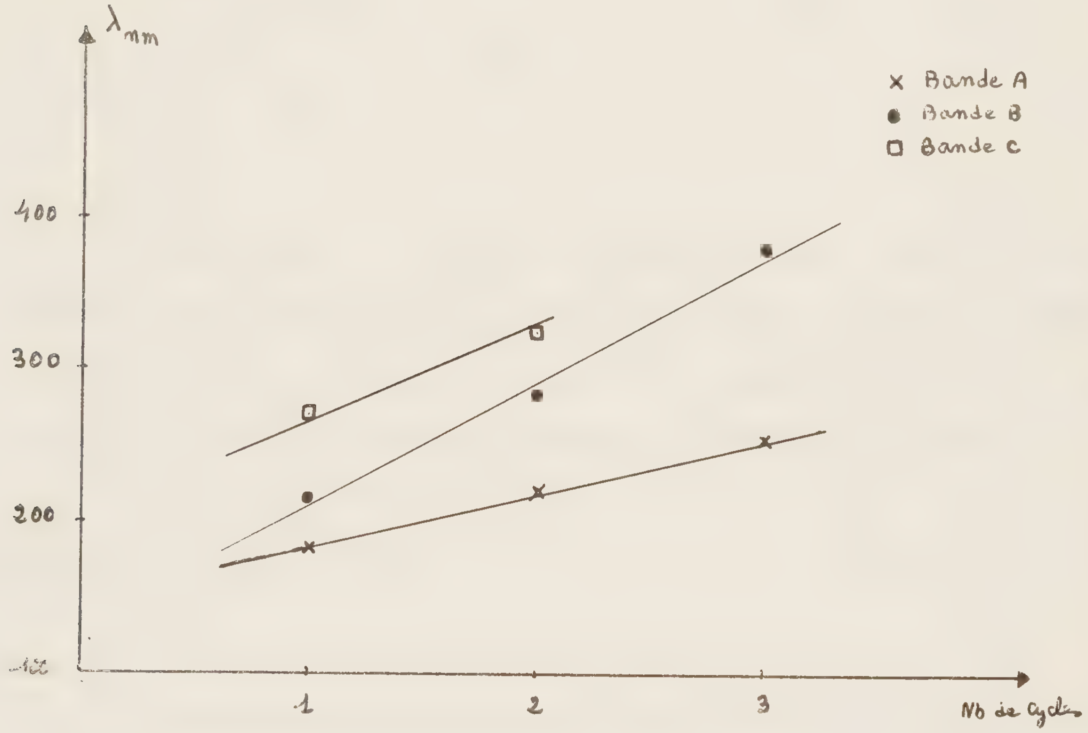
1 Etude générale des spectres

Les auteurs s'accordent pour affirmer que l'absorption ultra-violette d'un composé est dûe à une transition des électrons de la molécule considérée. Le traitement à l'aide des orbitales moléculaires (64 - 78) confirme cette hypothèse et permet de calculer de manière approchée les absorptions de chacun des produits considérés. Nous n'avons pas abordé le problème sous l'angle mathématique.

De manière générale, les molécules aromatiques montrent trois bandes d'absorptions ultra violette que nous appellerons comme Moser et Kohlenberg (65) A, B, C respectivement.

Lorsque l'on passe à des cycles aromatiques plus condensés, les trois bandes subsistent, mais l'augmentation de la résonnance permettant des transitions électroniques plus faciles, il y a abaissement de la longueur d'onde d'absorption.

On montre qu'il existe une relation linéaire entre le nombre de cycles benzèniques accolés et la longueur d'onde de la bande d'absorption considérée.



En phase vapeur ou en solution dans des solvants peu polaires, ces trois bandes présentent une structure fine très nette. Cette structure fine disparaît partiellement ou totalement avec la dissolution dans des solvants polaires ou avec la substitution. C'est ce que nous constatons puisque tous nos spectres ont été enregistrés en solutions aqueuses et sur des produits mono ou di-substitués.

Du point de vue de l'intensité des bandes, on remarque que les coefficients d'extinction molaires sont très différents suivant les bandes et sont dans l'ordre suivant pour le benzène.

$$\varepsilon_A > \varepsilon_B > \varepsilon_C$$

$$\left.\begin{array}{lll} \text{Bande A} & \varepsilon_A & \simeq 5.10^4 \\ \text{Bande B} & \varepsilon_B & \simeq 7.10^3 \\ \text{Bande C} & \varepsilon_C & \simeq 3.10^2 \end{array}\right\} \qquad 10 < \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_C} < 50$$

Travaillant à la limite de solubilité dans l'eau des produits étudiés, nous n'avons pas pu tirer de conclusions directes de l'étude des ε_λ. Nous vérifions cependant que pour nos produits les $\varepsilon\lambda$ sont bien dans l'ordre croissant. Nous pouvons étudier le rapport $\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_C}$ qui reste compris

entre $1 < \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_C} < 5$

Ce rapport est donc beaucoup plus faible que dans le cas des dérivés benzèniques

Dérivés benzèniques	$\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_C}$	Dérivés naphtalèniques β substitués	$\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_C}$
φ	36	φ - φ	3
φ NH_2	5	φ - φ - NH_2	2,7
φ Cl	39	φ - φ - Cl	3
φ Br	41	φ - φ - Br	2
φ COOH	11	φ - φ COOH	3,7
φ CN	13	φ - φ - CN	3
φ OH	4,5	φ - φ - OH	2,5

Si les auteurs s'accordent pour dire que le spectre ultra violet est un spectre de transitions purement électroniques, ils sont beaucoup plus divisés quant à l'attribution précise des bandes observées pour le benzène et le naphtalène.

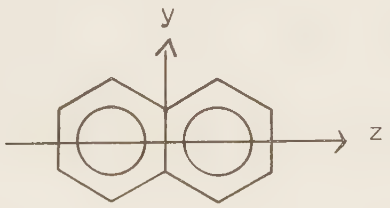
Pour le benzène RAO (66) affirme que les deux bandes A et B les plus intenses proviennent de transitions à un état dipolaire excité, alors que la bande C proviendrait d'une transition interdite à un état homopolaire excité. L'étude par spectrophotomètrie ultra violette polarisée montre que dans les trois cas le vecteur électrique associé à l'absorption reste dans le plan de la molécule.

Pour le naphtalène seul, l'attribution est plus délicate. Daglisch (67) a trouvé pour le spectre du naphtalène en solution dans l'hexane, 3 bandes :

bande A	220 nm
bande B	250-290 nm
bande C	295-320 nm

Ces bandes présentant une structure fine apparente. Les premiers Hirscberg et Jones (68) les ont attribuées à des transitions électroniques des électrons Π.

Pour en faire une attribution précise, ils ont rapporté le naphtalène à un système plan de deux axes (OYZ), et décomposé la polarisation du noyau suivant ce système d'axes.



La bande B est alors le résultat d'une transition électronique faisant intervenir une polarisation de la molécule suivant l'axe (OY)

Daglisch (69) attribue de la même manière la bande C à une polarisation de la molécule suivant l'axe (OZ).

Ces attributions ont été très discutées et les auteurs ne sont pas d'accord.

Nous avons tracé au laboratoire le spectre ultra violet du naphtalène en solution aqueuse et éthanolique. Nous observons :

Solution aqueuse :	bande A	220 nm
	bande B	250 - 290 nm
	bande C	310 très faible

Comme prévu, nous constatons une diminution de la structure fine par rapport au spectre tracé en solution éthanolique et un affaiblissement très net de la bande C ce qui est normal compte tenu de la polarité respective des deux solvants. Par contre, aucun déplacement notable de longueurs d'ondes des maximas d'absorptions n'est décelable entre les deux spectres.

2 Etude des spectres U.V. de dérivés substitués

Les dérivés substitués du benzène ont été étudiés par Doub et Vandenbelt (70 - 75) et Kummler et Strait (76), qui ont donné les maxima d'absorption des dérivés sulfonamidés.

De manière générale les bandes d'absorption subissent un déplacement avec la substitution. Pour expliquer ce phénomène deux théories s'opposent :

La théorie la plus couramment admise est celle de la mésomèrie qui a été utilisée par Forbes et Co (25 à 40) pour expliquer les spectres d'un grand nombre de dérivés benzèniques. Les substituants agissant par effets inductifs et mésomères perturbent la répartition électronique du système aromatique ce qui modifie la transition électronique et donc la longueur d'onde d'absorption. Il est admis que c'est la résonnance qui cause les plus grandes modifications du spectre.

Burawoy et Co (80 à 83) à l'aide d'exemples non expliqués ou mal expliqués par la théorie de la mésomèrie, comme par exemple les variations de fréquence U.V. dans la série F, Cl, Br, I, émet une théorie basée sur une localisation des liaisons, les déplacements électroniques se faisant simplement par induction.

Il nous est difficile de trancher.

Pour le naphtalène aucune étude systématique n'a été mentionnée dans la littérature, cependant les spectres de certains groupes de dérivés ont été tracés (67 - 69 et 71 à 74)

Pour pouvoir déduire des résultats logiques des spectres de dérivés disubstitués, nous avons enregistrés les spectres de dérivés monosubstitués en α et β du naphtalène.

a Dérivés monosubstitués du benzène

Pour ces dérivés il semble que les trois bandes d'absorption soient affectées par la substitution, et déplacées vers les grandes longueurs d'ondes. Un effet inductif positif abaisse l'énergie d'ionisation de la molécule, un effet inductif négatif l'augmente. Dans les deux cas, la résonnance abaisse l'énergie d'ionisation.

La substitution déplace toujours les maxima d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes.

b Dérivés monosubstitués du naphtalène

Nous avons enregistré les spectres des dérivés suivants :

Position α : CN, F, SO_2NH_2, SO_3H, SO_3Na, COOH, OH, NH_2, $NHCOCH_3$

Position β : CN, F, Cl, Br, SO_2NH_2, SO_3H, SO_3Na, COOH, OH, CHO, NH_2, $NHCOCH_3$

Pour ces dérivés un nouveau facteur intervient, la position de substitution, car elle agit directement sur le sens de polarisation de la molécule rapporté au système d'axes (OYZ).

Les auteurs (67 - 72 - 73 - 74 - 66) ont observé que les dérivés β substitués possèdent en général 3 bandes d'absorption distinctes, alors que les dérivés α substitués ne présentent que deux bandes distinctes.

Ceci a été attribué par Daglisch (67) à une différence de polarisation de la molécule :

Polarisation verticale (V) : Position (1, 4, 5, 8) 2 pics U.V.

Polarisation horizontale (H) : Position (2, 3, 6, 7) 3 pics U.V.

Nous avons groupé dans un tableau les longueurs d'ondes d'absorption maximales observées pour les dérivés mono substitués du naphtalène étudiés. Nous n'avons tenu compte que des bandes B et C car la bande A située vers 220 nm est difficilement accessible en milieu aqueux.

Dérivés α substitués

Tableau n° 18

Substituants	Bande B λ max. nm	Bande C λ max. nm	
SO_2NH_2	285	316	épaulements (316 à 321)
CN	295	322	
F	275	317	
COOH	282		
NH_2	302		
NH_3^+	277	310	
NHAC	280		
SO_3Na	282		
SO_3H	283		
OH	288	321	
O^-	332		

Dérivés β substitués

Tableau n° 19

Substituants	Bande C nm λ max.	Bande C nm λ max.
SO_2NH_2	275	322
CN	282	322 - 317
F	268	317 - 299 - 293
Cl	278	320
Br	280	345
CHO	283	325 - 340
NH_2	280	325
SO_3H	278	320 - 313
$NHCOCH_3$	279	327 - 313
COOH	280	334 - 323
OH	273	327 - 315
SO_3Na	275	321 - 313

Au vu des spectres, il semble qu'effectivement l'on puisse dire que dans le cas de dérivés α substitués le spectre ne présente que deux bandes d'absorption, et dans le cas de dérivés β substitués le spectre présente trois bandes d'absorption, la troisième bande étant d'une intensité toujours très faible. Il est plus difficile d'attribuer chaque bande à une polarisation déterminée de la molécule.

L'observation plus précise des spectres tend à montrer que dans tous les cas les deux bandes B et C existent, mais les déplacements de ces bandes en fonction du substituant sont telles que dans certains cas et plus précisément dans le cas des dérivés α substitués, il y a disparition de la bande C d'intensité beaucoup plus faible dans le massif de la bande B, ou apparition sous forme d'un léger épaulement. Ceci mériterait une étude plus

approfondie en déconvolvant les spectres obtenus pour voir l'importance de chaque pics qui le compose. Un reste de structure fine rendant cette attribution délicate.

c Dérivés disubstitués du naphtalène

Nous avons étudié trois groupes de dérivés disubstitués en position :

$\alpha/5$, $\alpha/7$, $\beta/8$

Si nous utilisons l'hypothèse de la polarisation suivant les axes (OYZ) nous avons pour chaque groupe les polarisations suivantes :

$\alpha/5$ - 2 polarisations verticales

$\alpha/7$, $\beta/8$ } 1 polarisation verticale + 1 polarisation horizontale

L'étude des spectres montre que (voir tableaux) les produits disubstitués en position $\alpha/5$ présentent à quelques exceptions près, deux pics d'absorption nets et un léger épaulement au voisinage de 320 nm.

Les spectres des produits disubstitués en position $\alpha/7$ et $\beta/8$ sont très voisins les uns des autres et présentent 3 pics de substitution nettement séparés, avec un épaulement entre les bandes B et C. Ceci semble qualitativement en accord avec Daglisch (8)

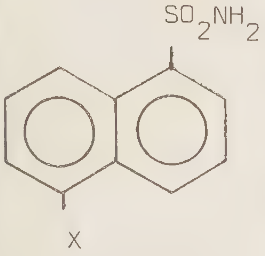
Il semble que l'on puisse dire que dans le cas d'une disubstitution les effets qualitatifs de chacun s'ajoutent.

2 polarisations verticales	2 pics
1 polarisation horizontale + 1 polarisation verticale	3 pics

Ceci se vérifie aussi pour un certain nombre de dérivés disubstitués étudiés par Hercules et Rogers (72) Daglisch (67) Ellis et Rogers (74).

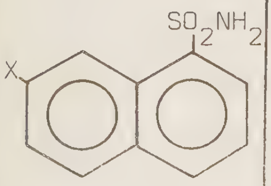
Position α/5

Tableau n° 20

	Dérivés X	B $\lambda_{max.}$ nm	C $\lambda_{max.}$ nm
	H	285	317,5
	CN	298	325
	F	290	315
	Cl	295	322,5
	Br	295	322,5 épaulement
	I	297	325
	OCH_3	305	
	NH_2	330	
	NHAC	290	318

Position α/7

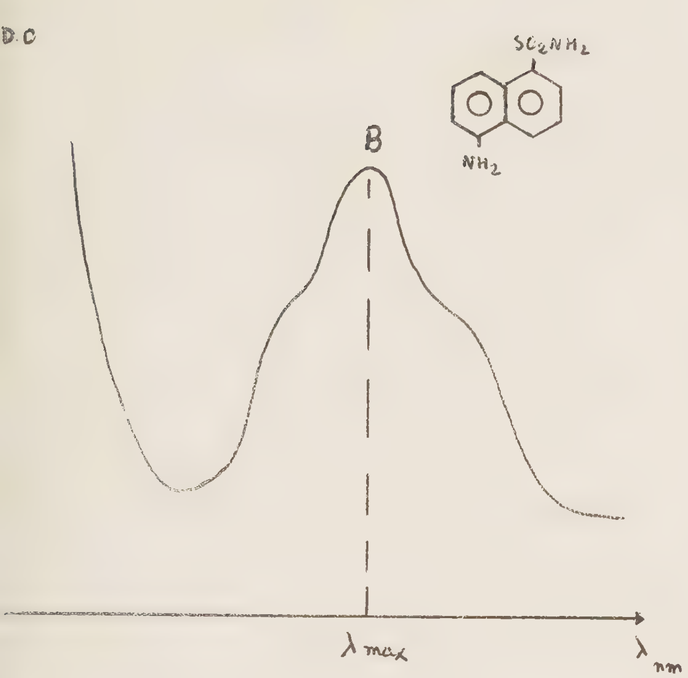
Tableau n° 21

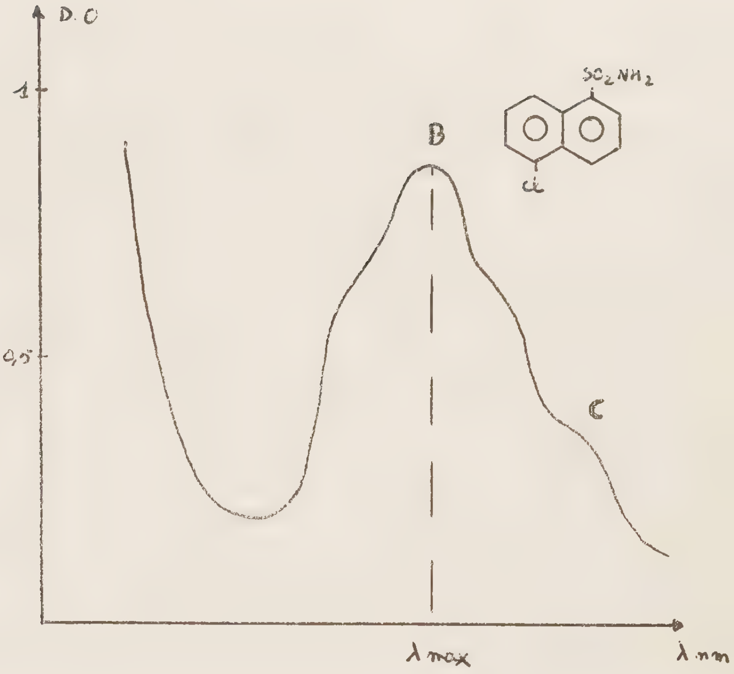
	X	B $\lambda_{max.}$ nm	C $\lambda_{max.}$ nm	bande intermédiaire
	H	285	317,5	
	CN	287	332	317
	F	277	320	308
	Cl	283	324	310
	Br	284	325	310
	I	287	328	313
	OCH_3	280	332	320
	NH_2	287	347	
	NHAC	290	330	

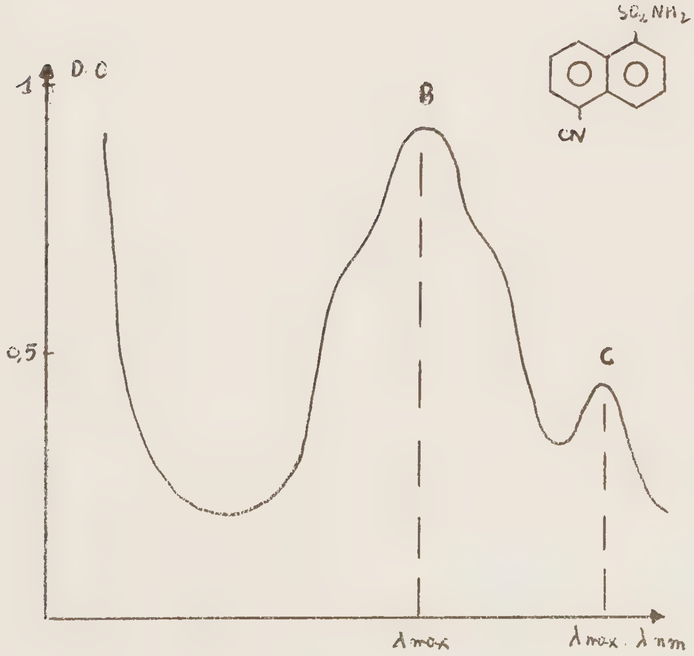
Position β/8 Tableau n° 22

	X	B λ max. nm	C λ max. nm	Bande intermédiaire
	H	275	323	310
	CN	295	328	315
	F	277	326	312
	Cl	285	328	314
	Br	285	328	315
	I	290	330	320
	NH_2	250	330	
	NHAC	287	327	

Comme dans le cas des dérivés monosubstitués du naphtalène, il semble que les dérivés dits à polarisations verticales possèdent quand même les trois massifs caractéristiques de l'absorption du noyau aromatique. La bande C ayant une intensité beaucoup plus faible que dans le cas d'une polarisation horizontale et la bande B étant plus fortement déplacée vers les grandes longueurs d'ondes, il y a recouvrement total ou partiel. Ceci peut être montré dans le cas des dérivés à forte conjugaison comme NH_2, $NHCOCH_3$, OCH_3 : En effet dans le cas de ces dérivés qui déplacent plus fortement la bande B vers les grandes longueurs d'ondes, la bande C n'apparaît même pas sous forme d'un épaulement en position α/5, et la bande intermédiaire disparaît en positions α/7 et β/8 Avec un substituant comme le CN par contre, la bande C apparaît nettement, car la bande B est beaucoup moins déplacée.


D.C
SO_2NH_2
NH_2
B
λ max
λ nm


D.C
1
0,5
SO_2NH_2
Cl
B
C
λ max
λ nm


D.C
1
0,5
SO_2NH_2
CN
B
C
λ max
λ max. λ nm

CONCLUSION

L'aspect qualitatif des spectres ultraviolet des dérivés monosubstitués du benzène, et de dérivés mono et disubstitués du naphtalène a été étudié. Il ressort de cette étude que la décomposition des effets de substitution à l'aide de la polarisation horizontale et verticale de la molécule ne semble pas expliquer totalement l'aspect des spectres. Une étude plus précise permettant de séparer chaque pic d'absorption par déconvolvage des spectres, permettrait sans doute de trancher et de mettre en évidence la présence de la bande C dans le cas de polarisations verticales. Elle permettrait aussi d'attribuer la bande intermédiaire qui apparaît dans le cas des dérivés disubstitués en $\alpha/7$ et $\beta/8$.

QUATRIEME PARTIE

Interprêtation des résultats

à l'aide des équations d'énergie libre

Certaines propriétés physiques (pK, fréquences IR) d'un groupe réactif donné, porté par un noyau aromatique peuvent varier avec l'introduction sur la molécule de groupes substituants agissant par effet donneur ou accepteur d'électrons.

L'énergie au niveau du groupe réactif est alors modifiée, ainsi que les propriétés physiques qui lui sont directement liées.

A RAPPEL THEORIQUES

I Equation de Hammett

Le premier Hammet (104 - 105) a essayé de relier la variation de propriétés physiques d'un groupe réactif, à la modification électronique apportée par un substituant.

Il a proposé l'équation suivante :

$$\alpha - \alpha_o = \rho\sigma$$

α = propriété physique du dérivé substitué

α_o = propriété physique du dérivé non substitué

ρ = constante caractérisant la réaction

σ = constante caractérisant le substituant.

Cette relation très générale ne s'appliquait que pour certains produits et pour certaines réactions, ce qui a engendré une série de constantes σ^+, σ^-, σ^*, σ^o, σ^n qui étaient très valables dans un domaine restreint. Le foisonnement de constantes montrait que la loi de Hammett était insuffisante, qu'elle ne donnait pas une image exacte des phénomènes électroniques qui pouvaient intervenir réellement, et détruisait le côté prévisionnel intéressant.

Par la suite certains auteurs (106 à 113) ont essayé de séparer les différents effets électroniques pouvant intervenir, et d'attribuer à chacun une constante. Une bonne étude critique en a été faite par LAURENCE (101).

Nous parlerons plus précisément de deux approches du problème, l'une théorique de Dewar et Grisdale (100), l'autre obtenue à partir de résultats expérimentaux par Thirot (2 à 5).

II Equation de Dewar et Grisdale

Ils ont supposé que les substituants agissaient de 2 manières différentes :

- par effet de champ s'atténuant en 1/d
- par effet mésomère proportionnel à la polarisabilité

L'équation proposée est de la forme

$$\alpha_{ij} - \alpha_{oj} = \rho\, \sigma_{ij}$$

i = N° de l'atome de carbone portant le substituant

j = N° de l'atome de carbone portant le groupe réactif

avec

$$\sigma_{ij} = \frac{F}{r_{ij}} + M\, q_{ij}$$

q_{ij} = charge formelle produite en j par le substituant $- CH_2^-$ placé en i

ou

$$\sigma_{ij} = \frac{F'}{r_{ij}} - M' q_{ij}$$

M_{ij} = polarisabilité entre les atomes i et j

r_{ij} = distance des deux atomes

F, M, F', M' = constantes caractéristiques du substituant.

Les auteurs ont obtenu de bons résultats à l'aide de cette équation. Cependant Mayer (1) a montré par application de l'équation de HINE (102 - 103) qu'elle n'était pas cohérente.

III Equation de Thirot

Thirot se basant sur les constantes inductives de Taft σ^*, pour lesquelles pratiquement tous les auteurs sont d'accord, a réalisé à partir de données de la littérature concernant le noyau benzènique la corrélation $\alpha_x - \alpha_o = f$ (σ^* Taft). Il s'est aperçu que systématiquement certains substituants H, CN, NO_2, s'alignaient et que d'autres s'éloignaient de la droite toujours de la même manière. Pensant que la constante σ^* ne rendait pas compte de tous les effets électroniques mis en jeu, il a introduit une nouvelle constante $\Delta\sigma_1$ chargée de ramener ces points sur la droite sous forme d'une correction r $\Delta\sigma_1$ (r dépendant principalement du système transmetteur). A l'aide de ces deux constantes, les halogènes par exemple se comportent tout à fait normalement, seuls des groupes comme NH_2, CH_3, OH, ne se placent toujours pas sur la droite "inductive". L'introduction d'une troisième constante $\Delta\sigma_2$ définie de la même façon que $\Delta\sigma_1$ permet d'aligner la totalité des groupes non chargés.

L'équation de Thirot pour une molécule X - T - Y et pour des substituants non chargés s'écrit :

X = Substituant

Y = Réactif

T = Système transmetteur

$$PK_x - PK_o = \rho \; (\sigma_x^H - r\,\Delta\sigma_{1x}^H - s\,\Delta\sigma_{2x}^H)$$

PK_x = pK du groupe réactif si la molécule est substituée

pK_o = pK du groupe réactif si la molécule n'est pas substituée

σ_x^H, $\Delta\sigma_{1x}^H$, $\Delta\sigma_{2x}^H$ = constantes caractéristiques du substituant X

ρ, r, s = constantes caractéristiques du groupe réactif Y, de la réaction et du système transmetteur T

L'équation de HINE (11 - 12) appliquée à l'équation de Thirot permet de calculer ρ en fonction des constantes de substituant du groupe réactif Y dans les deux états 1 et 2 (voir Thirot) 1967 739

$$\rho_z = \tau_z \left(\delta\sigma_y^H - r_{z^{-1}} \, \delta\Delta\sigma_{1y}^H - \delta \frac{E_y}{d_z}\right)$$

$$\delta\sigma_y^H = \sigma_{Y2}^H - \sigma_{Y1}^H$$

z^{-1} se rapportant au système transmetteur inverse.

τ_z = constante qui dépend principalement du solvant et du système transmetteur.

$$\tau_z = \gamma \, \theta_z \, t^s$$

Dans le cas de substituants chargés, Thirot admet que seul l'effet "inductif" et un effet de champ s'atténuant en $\frac{1}{d}$ interviennent.

$$pK_x - pK_o = \rho\sigma_x^H + k \frac{E_x}{d_z}$$

Ex = constante du substituant chargé

d_z = Distance entre le groupe réactif et le substituant

Les valeurs des constantes des substituants sont connues et données en Annexe I.

Cette équation appliquée à de nombreuses réactions a toujours donné des corrélations supérieures à celles obtenues par Dewar et Grisdale. Elle présente par rapport à celle-ci plusieurs avantages.

- Elle est cohérente vis à vis de l'équation de HINE
- Elle permet grâce à la décomposition de la constante ρ en fonction de constantes du groupe réactif, d'obtenir des renseignements intéressants quant à la transmission des effets électroniques à travers le noyau aromatique.
- Elle permet de conserver le caractère prévisionnel des équations d'énergie libre.

B INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous avons effectué sur les produits isomères de position que nous avons préparés, trois séries de mesures permettant l'étude de la transmission électronique à travers le noyau naphtalènique, à l'aide de l'équation de Thirot. Ce sont dans l'ordre :

- Les fréquences d'absorption Infra-Rouge
- Les fréquences d'absorption Ultra-violette
- Les constantes de dissociation acide-base du groupe $-SO_2NH_2$

1 Etude des fréquences d'absorption Infra-Rouge

Les conditions expérimentales sont consignées dans l'annexe I

a) Etude en phase solide

Les travaux entrepris en phase solide, sur les variations de fréquence d'absorptions des vibrations de valence du groupe $-SO_2NH_2$, pour les dérivés disubstitués en α/5 n'ont conduit à aucune corrélation. Voir figures 5 et 6, Tableau n° 23.

La dispersion des points, observée, peut être attribuée à des associations moléculaires avec le KBr cristallisé, qui perturbent les vibrations I.R. Ces perturbations sont aléatoires puisque nous n'avons pas de corrélation des fréquences I.R. entre deux positions de substitutions différentes. Voir figure 7.

b) Etude en solution

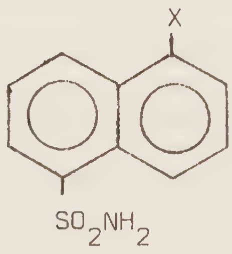
Certains composés benzèniques et naphtalèniques ont déjà fait l'objet d'une étude Infra rouge en solution (101). Les relations d'énergie libre donnaient dans ce cas de très bons résultats.

Nous avons essayé de réaliser une étude semblable mais nous nous sommes heurtés à un problème de solubilité de nos produits. Le seul solvant partiellement utilisable est le dioxanne, mais il est délicat à employer dans la région de 3000 cm^{-1}. Le fait que ce soit un solvant polaire n'est pas une gène, Laurence (101) ayant obtenu des corrélations correctes dans ces conditions.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Tableau n° 23

Substituants	KBr		Dioxanne	
	ν_s cm^{-1}	ν_{as} cm^{-1}	ν_s cm^{-1}	ν_{as} cm^{-1}
H	3282	3382	3233	3309
CN	3261	3364	3228	3298
F	3253	3348		
Cl	3249	3347	3230	3301
Br	3248	3345	3230	3302
OCH_3	3286	3384	3234	3315
COOH	3249	3354	3229	3290
NH_2	3244	3343		
NHAC	3198	3295		



La corrélation s'est avérée difficile d'une part à cause du peu de variation de fréquence dûe à l'introduction de substituants (le groupe - SO_2 - jouant un rôle atténuateur) et d'autre part à cause de l'imprécision de la détermination des maxima $\pm$ 2 cm^{-1}.

Nous ne pouvons pas effectuer de mesures quantitatives mais qualitativement il eemble que la dispersion des points observés en phase solide disparaisse et que l'on ait un début d'alignement. Ceci est mis en évidence que les courbes PK = f (ν_s) dans le KBr et le Dioxanne. Figure n° 8.

Nous n'avons pas poursuivi cette étude sur les positions de substitution α/7 et β/8, car la solubilité limite toujours autant l'intérêt de cette méthode.

II ETUDE DE L'ABSORPTION ULTRA-VIOLETTE

Le problème ultra-violet est un peu différent du problème Infra-rouge. En effet, le phénomène physique étudié en spectroscopie Infra rouge était la vibration de valence N - H, la fréquence de cette vibration étant proportionnelle à la constante de force de la liaison, et donc à sa longueur. On peut admettre qu'un substituant fixé sur le noyau aromatique, attirant ou repoussant le doublet de liaison, modifie la longueur de la liaison et donc la fréquence de vibration. La molécule peut donc se décomposer en 3 parties

X - T - Y

X = substituant
T = système transmetteur
Y = centre réactif.

Il en est de même dans l'étude de la constante de dissociation acide par exemple.

Dans le cas de l'absorption ultra-violette, la propriété physique étudiée n'est pas liée directement au groupe réactif Y car les maxima d'absorption sont ceux du cycle naphtalènique.

On ne peut donc pas parler de système transmetteur, les substituants étant directement rattachés au groupe réactif.

Les phénomènes électroniques intervenant en spectroscopie ultra-violette sont encore mal connus ; nous avons vu dans l'étude qualitative que deux théories différentes étaient avancées pour expliquer le même phénomène. On remarque notamment que le déplacement des maxima d'absorption dû à la présence d'un substituant donneur ou accepteur sur le noyau aromatique se fait toujours dans le sens d'une augmentation de longueur d'onde par rapport à celle du produit non substitué (avec comme substituant de référence, l'hydrogène).

Dans ces conditions, l'équation de Thirot, expérimentale, et tenant compte de la possibilité de variation dans les deux sens, suivant que le substituant est plus ou moins donneur que l'hydrogène, semble mal adapté à l'étude de la spectroscopie ultra-violette. C'est ce que l'on constate expérimentalement, car aucune corrélation n'est possible. Voir figure 9 et 10.

$$\nu_{uv} = f\ (\sigma_x^H)$$

Il semble cependant que les substituants déplacent de la même façon le maximum d'absorption de la bande B c'est-à-dire que les positions des points du graphiques $\nu = f\ (\sigma_x^H)$ se répètent d'une position de substitution à une autre, notamment pour H, NHAC, I, Br, Cl, F, CN.

Ce qui tendrait à montrer que le phénomène n'est pas aléatoire et qu'il peut ëxister une relation entre ces divers points.

Pour vérifier cela, nous avons porté sur un graphique les relations suivantes : (figures 10 et 11).

$$\nu_{\alpha/5} = f \ (\nu_{\alpha/7})$$

$$\nu_{\alpha/7} = f \ (\nu_{\beta/8})$$

Si les phénomènes qui interviennent sont reproductibles, les relations doivent être linéaires. Les résultats obtenus ne sont pas significatifs, sauf pour la relation $\nu_{\beta/8} = f \ (\nu_{\alpha/7})$ ce qui semble assez logique vis à vis de la réciprocité des effets électroniques dans les deux positions conjuguées.

Ce problème mériterait d'être approfondi, en reprenant l'étude de la même manière que Thirot l'avait fait pour obtenir son équation, et à partir de dérivés du benzène monosubstitué.

III Constantes de dissociation

Mayer (1) avait étudié l'acidité des amino et acétylamino naphtalène sulfonamides et s'était heurté, pour la prévision des résultats à l'aide de l'équation de Thirot, à un manque de données relatives au groupe - SO_2NH_2 en série naphtalènique.

A l'aide de résultats expérimentaux, relatifs à la série benzènique, et avec quelques approximations, il avait pu déduire les constantes ρ relatives à la série naphtalènique et prévoir mathématiquement le pK des produits étudiés. La vérification par mesure directe s'était avérée correcte.

Il était cependant intéressant de vérifier directement ces constantes sur le naphtalène, car, si les résultats concordent avec ceux calculés à partir de la série benzènique, les relations linéaires d'énergie libre prennent alors véritablement un caractère prévisionnel.

Dans l'équation de Thirot, les constantes caractéristiques d'une position de substitution du naphtalène sont θ, r et s. θ ayant le sens d'un coefficient de transmission de l'effet inductif à travers le noyau naphtalènique. Il peut être obtenu à partir de la constante ρ directement accessible à la mesure.

Pour obtenir ρ , r et s nous avons mesuré les pK d'un certain nombre de sulfonamides substituées par des groupes aux effets électroniques différents CN, F, Cl, Br, I, OCH_3, NH_2, NHAC. Ces effets étant représentés par une ou plusieurs constantes de substituant σ_x^H , $\Delta\sigma_{1_x}{}^H$, $\Delta\sigma_{2_x}{}^H$.

Nous avons représenté sur un graphique la relation

$$pK_x = f \; (\sigma_x^H - r\,\Delta\sigma_{1_x}^H - s\,\Delta\sigma_{2_x}^H)$$

par régression linéaire à l'aide d'un ordinateur, nous avons obtenu les valeurs suivantes :

Voir figures 12, 13, 14

Position	ρ	r	s	coefficient de corrélation
α/5	- 0,092	0,26	0,18	0,99
α/7	- 0,133	0,76	- 0,07	0,99
β/8	- 0,094	0,6	0,07	0,98

La détermination de r et s avait déjà été faite par une méthode analogue sur plusieurs séries de produits :

Acides naphtoïques et naphtylamines (Thirot)

Les résultats expérimentaux provenaient de plusieurs auteurs et par conséquent n'avaient peut être pas été réalisés tout à fait dans les mêmes conditions.

Deux méthodes de calcul sont possibles :

- Régression linéaire à l'aide d'un ordinateur, chaque point ayant le même poids.

- On ramène sur la droite passant par les points "inductifs" ($\Delta\sigma_{1_x} = \Delta\sigma_{2_x} = 0$), ceux qui s'en écartent en appliquant les corrections

$- r \Delta\sigma_{1_x} - s \Delta\sigma_{2_x}$ (méthode directe).

Cette dernière solution semble donner un poids trop important aux points dits "industifs"

Nous allons donner les résultats obtenus par les deux méthodes pour les acides naphtalènes carboxyliques

Position	Directe (Mayer)		Ordinateur	
	r	s	r	s
α/5	0,3	0,2	0,43	0,19
α/7	1	0	1,1	0,01
β/8	0,8	[0 - 0,8]	0,9	0,45

Nous observons assez peu de différence entre les valeurs, seul s en position β/8 semble anormale, c'est ce que Mayer avait déjà constaté.

Le calcul de ρ pour la dissociation acide des sulfonamides du naphtalène a été fait par Mayer.

Position	ρ
α/5	- 0,097
α/7	- 0,090
β/8	- 0,087

Comparaison des résultats

1) Position α/5

	ρ	r		s	
		Directe	ordinat.	Directe	ordinat.
Calcul	- 0,097	0,3	0,43	0,2	0,19
expérience (ordinateur)	- 0,092	0,26		0,18	

L'accord est très satisfaisant. Ceci est normal car cette position est assez conjuguée et se rapproche d'une position benzènique. Ayant d'autre part fait l'objet d'un plus grand nombre d'études, la détermination de r et s est plus précise.

2) Position β/8

	ρ	r		s	
		Directe	ordinat.	Directe	ordinat.
Calcul	- 0,087	0,8	0,9	[0 - 0,8]	0,45
expérience (ordinateur)	- 0,094	0,6		0,07	

L'accord est satisfaisant pour les valeurs de ρ et r, mais beaucoup moins pour la valeur de s.

Il semble en effet, comme l'avait noté Mayer, que la valeur calculée soit beaucoup trop forte, pour une position moins conjuguée que la position α/5 par exemple. La valeur expérimentale, voisine de 0, ne

semble pas à priori inexacte car elle se rapproche de celles, également nulles, obtenues pour des positions voisines comme α/7, β/4, β/5, β/7.

D'autre part, la détermination de s dans la série des dérivés carboxyliques est assez peu précise vu le manque de substituants possèdant une constante de conjugaison du 2è genre.

3) Position α/7

	ρ	r		s	
		Directe	ordinat.	Directe	ordinat.
Calcul	- 0,090	1	1,1	0	0,01
expérience ordinateur	- 0,133	0,76		- 0,07	

L'accord est nettement moins satisfaisant sur la valeur de ρ.

Une explication globale peut être avancée :

On remarque en effet sur la figure 13 que :

- les pK des dérivés R - NHAC et R - OCH_3 (R = naphtalène sulfonamide) sont certainement faibles car inférieures à R-H pour R-OCH_3 et à R-F pour R-NHAC ce qui semble anormal car le groupe OCH_3, par exemple, ayant toujours la même influence électronique, le dérivé R-OCH_3 doit avoir un ΔpK vis à vis de R-H toujours de même signe quelle que soit la position de substitution.

- La corrélation globale à l'aide de l'ordinateur donne alors une pente forte et une constante r faible, l'un compensant l'autre.

- Le fait que s soit négatif, montrant simplement que cette constante est pratiquement nulle ce qui est normal.

Nous voyons donc que l'accord, entre le calcul fait par Mayer à partir de données expérimentales en série benzènique et la détermination directe en série naphtalènique est bon, , et l'on peut dire que les approximations faites par Mayer ne sont pas supérieures aux erreurs expérimentales introduites par une faible variation de pK du groupe SO_2NH_2.

Nous avons vu que la valeur de ρ n'est pas caractéristique du système transmetteur seul. On peut la décomposer à l'aide de l'équation de HINE en différents facteurs dont l'un θ_z est caractéristique de la transmission de l'effet "inductif".

Le groupe SO_2NH_2 après dissociation est sous forme SO_2NH^- la décomposition de ρ s'écrit alors :

$$(1) \quad \rho_z = \gamma \, \theta_z \, t^s \left(\sigma_{SO_2NH^-} - \sigma_{SO_2NH^2} + \frac{E_{SO_2NH^-}}{d_z} \right)$$

Pour obtenir θ_z il nous faut $\sigma_{SO_2NH^-}$ et $E_{SO_2NH^-}$ que nous ne possèdons que par Mayer sur 1 seul calcul à partir de dérivés benzèniques pour les positions méta et para.

Nous avons d'abord utilisé la méthode employée par Mayer en couplant les positions de substitutions 2 à 2.

$\alpha/5$ et $\alpha/7$

$\alpha/5$ et $\beta/8$

$\alpha/7$ et $\beta/8$ trop voisines donnent des équations pratiquement identiques.

$$\rho_z = \gamma\theta_z \, t^S \left(\delta\sigma_x^H + \frac{E_{SO_2NH^-}}{d_z} \right)$$

<u>Position α/5</u>

$d\,\alpha/5 = 5{,}3 \qquad \theta\alpha/5 = 0{,}165$

$t^S = 1 \qquad \rho\alpha/5 = -\,0{,}092$

<u>Position β/8</u>

$d\,\beta/8 = 3{,}85 \qquad \theta\beta/8 = 0{,}115$

$t^S = 1 \qquad \rho\beta/8 = -0{,}094$

$$\begin{cases} -\,0{,}092 = \gamma \; 0{,}165 \left(\delta\sigma_x^H + \dfrac{E_{SO_2NH^-}}{5{,}3} \right) \\[2ex] -\,0{,}094 = \gamma \; 0{,}115 \left(\delta\sigma_x^H + \dfrac{E_{SO_2NH^-}}{3{,}85} \right) \end{cases}$$

2 équations à 2 inconnues permettant de calculer

$\gamma\delta\sigma_x^H$ et $\gamma\, E_{SO_2NH^-}$

On obtient

$$\boxed{\begin{aligned} \gamma E_{SO_2NH^-} &= -\;4{,}6 \\ \gamma\delta\sigma_x^H &\doteq 0{,}3 \end{aligned}}$$

<u>Position α/5</u>

<u>Position α/7</u>

$d\alpha/7 = 3{,}85 \qquad \theta\alpha/7 = 0{,}11$

$t^S = 1 \qquad \rho\alpha/7 = -\;0{,}133$

$$\begin{cases} -0{,}133 = \gamma \; 0{,}11 \left(\delta\sigma_x^{H} + \dfrac{E_{SO_2NH^-}}{3{,}85} \right) \\ -0{,}092 = \gamma \; 0{,}165 \left(\delta\sigma_x^{H} + \dfrac{E_{SO_2NH^-}}{5{,}3} \right) \end{cases}$$

On obtient

$$\boxed{\begin{array}{l} E_{SO_2NH^-} = -9 \\ \gamma\delta\sigma_x^{H} = 1{,}1 \end{array}}$$

Les résultats sont très mauvais, ceci pouvant être expliqué par l'importance énorme prise par de faibles erreurs sur des équations aussi voisines. Cette méthode applicable sur le benzène à cause de la grande variation de pK, ne l'est plus sur le naphtalène.

Nous avons opéré d'une autre manière, en mesurant le pK d'une sulfonamide portant un substituant chargé, de constantes connues, par exemple COO^-.

L'équation de Thirot s'écrit dans ce cas

$$\Delta pK_{SO_2NH_2} = \rho_z \; \sigma_{COO^-} + k \frac{E_{COO^-}}{d_z}$$

On mesure ΔpK

on connaît σ_{COO^-} , E_{COO^-}

On connaît ρ_z et d_z

On peut donc déterminer k, qui se décompose comme ρ en fonction des constantes du groupe réactif (Thirot)

$$k = k' \left(E_{SO_2NH^-} - E_{SO_2NH_2} \right)$$

ici $E_{SO_2NH_2} = 0$

$$k = k' \quad E_{SO_2NH^-}$$

La constante k' dépend uniquement du solvant, et sa valeur dans l'eau est $k' = 0{,}209$

Nous en déduisons donc $E_{SO_2NH^-}$ que l'on reporte dans (1) pour obtenir $\sigma_{SO_2NH^-}$

Nous avons fait le calcul pour les positions α/5 et α/7

Position α/5

$pK_o = 9{,}86$	$\sigma_{COO^-} = 1{,}8$
$pK_{COO^-} = 9{,}92$	$E_{COO^-} = -\ 2{,}8$
$d\ \alpha/5 = 5{,}3$	$\rho\alpha/5 = -\ 0{,}092$
$t^s = 1$	$\sigma_{SO_2NH_2} = 3{,}25$

On obtient $k = -\ 0{,}435$

$$E_{SO_2NH^-} = \frac{-0{,}435}{0{,}209}$$

$$\boxed{E_{SO_2NH^-} = -\ 2{,}08}$$ Mayer $\gamma\ E_{SO_2NH^-} = -\ 2{,}77$

En reportant dans (1) avec $\theta\alpha/5 = 0{,}165$ et $\gamma = 1$

$$\boxed{\sigma_{SO_2NH^-} = 3{,}08}$$

Position α /7

$pK_o = 9,86$

$pK_{COO^-} = 9,95$

$d\ \alpha/7 = 3,85$

$t^s = 1$

$\sigma_{COO^-} = 1,8$

$E_{COO^-} = -\ 2,8$

$\rho\alpha/7 = -\ 0,133$

$\theta\alpha/7 = 0,11$

$$k = -\ 0,415$$

$$\boxed{E_{SO_2NH^-} = -\ 1,98}$$

En reportant dans 1 avec $\gamma = 1$

$$\boxed{\sigma_{SO_2NH^-} = 2,8}$$

Les deux valeurs de $E_{SO_2NH^-}$ et $\sigma_{SO_2NH^-}$ sont compatibles mais assez éloignées de celles obtenues par Mayer, qui obtenait $\gamma E_{SO_2NH^-}$ et $\gamma\sigma_{SO_2NH^-}$.

L'intérêt de cette méthode est de permettre le calcul direct de $E_{SO_2NH^-}$, la valeur de $\sigma_{SO_2NH^-}$ est en fait une fonction de γ.

Si l'on fait un essai de détermination de γ on obtient :

$$-\ 2,77 = -\ 2,08\ \gamma$$

$$\boxed{\gamma = 1,33}$$

CONCLUSION SUR LES RELATIONS LINEAIRES D'ENERGIE LIBRE

Nous avons déterminé expérimentalement les valeurs des constantes ρ, r et s de l'équation de Thirot pour les positions $\alpha/5$, $\alpha/7$, et $\beta/8$ du naphtalène, dans le cas de la dissociation acide des dérivés sulfonamides.

Nous avons d'autre part déterminé les constantes σ et E du groupe SO_2NH^- par une méthode directe à partir de la mesure du pK d'acides sulfonamido naphtalène carboxyliques.

Les valeurs de ρ obtenues, confirment celles calculées par Mayer à l'aide de l'équation de Thirot, à partir des dérivés benzèniques correspondants.

On peut donc par cette méthode prévoir le pK d'un dérivé disubstitué du naphtalène, à l'aide de données de la série benzènique correspondante.

CONCLUSION

Après avoir préparé une série de dérivés sulfonamidés du naphtalène, pour les trois positions de substitution α/5, α/7, β/8 nous avons étudié certaines de leurs propriétés physiques :

- Les spectres d'absorption Infra-Rouge
- Les spectres d'absorption Ultra-violette
- Les constantes de dissociation acide-base.

L'interprétation des résultats a été faite à l'aide des relations linéaires d'énergie libre et plus particulièrement grâce à l'équation de Thirot.

Les constantes ρ obtenues, pour la dissociation acide des sulfonamides confirment les calculs de Mayer ; la détermination de $E_{SO_2NH^-}$ a été faite et la valeur de $\sigma_{SO_2NH^-}$ a été précisée.

L'ensemble des résultats met en évidence la cohérence et l'intérêt prévisionnel de l'équation de Thirot.

A N N E X E   I

INFRA-ROUGE

Conditions expérimentales

Notations utilisées

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckmann IR 11 à optique IR-12.

Les échantillons ont été étudiés sous forme solide par dispersion dans une pastille de bromure de potassium à raison de 3 à 5 mg par gramme de bromure.

L'étude en solution a été réalisée dans du dioxanne pour spectroscopie, en cuve de 0,2 à 0,5 mm d'épaisseur et en concentration inférieure à 40 mg/cm3. L'absorption du dioxanne étant compensé par une cuve placée sur le faisceau de référence. La vitesse de défilement était de 20 cm^{-1}/mn, sauf pour le domaine 3000-4000 cm^{-1} où elle était de 1,8 cm^{-1}/mn.

La précision obtenue est alors pour tout le spectre de $\pm$ 2 cm^{-1}.

Le pouvoir de résolution dans les conditions d'utilisation était de $\pm$ 1 cm^{-1}.

L'étalonnage était effectué au moyen d'un film de polystyrène.

NOTATIONS UTILISEES

ν_{AB} = Vibration de valence de la liaison AB

δ_{AB} = Vibration de déformation plane de la liaison AB

ρ_{AB} = Vibration de Rocking

ω_{AB_2} = Vibration de wagging du groupe

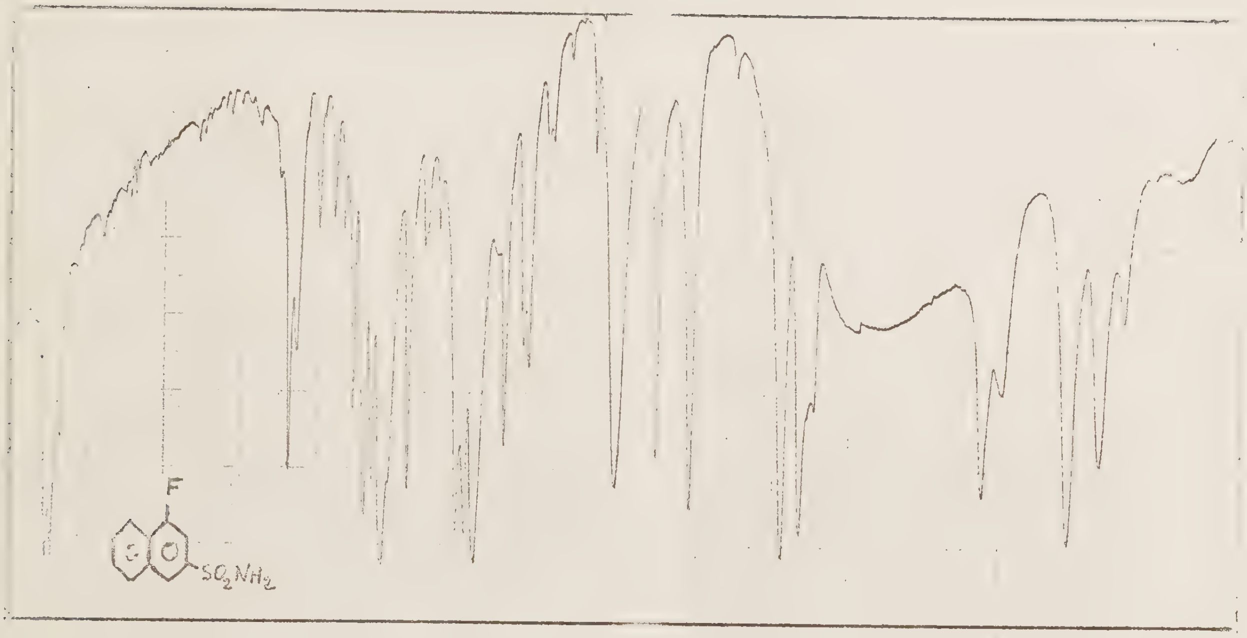
γ_{AB} = Vibration de déformation hors du plan de AB

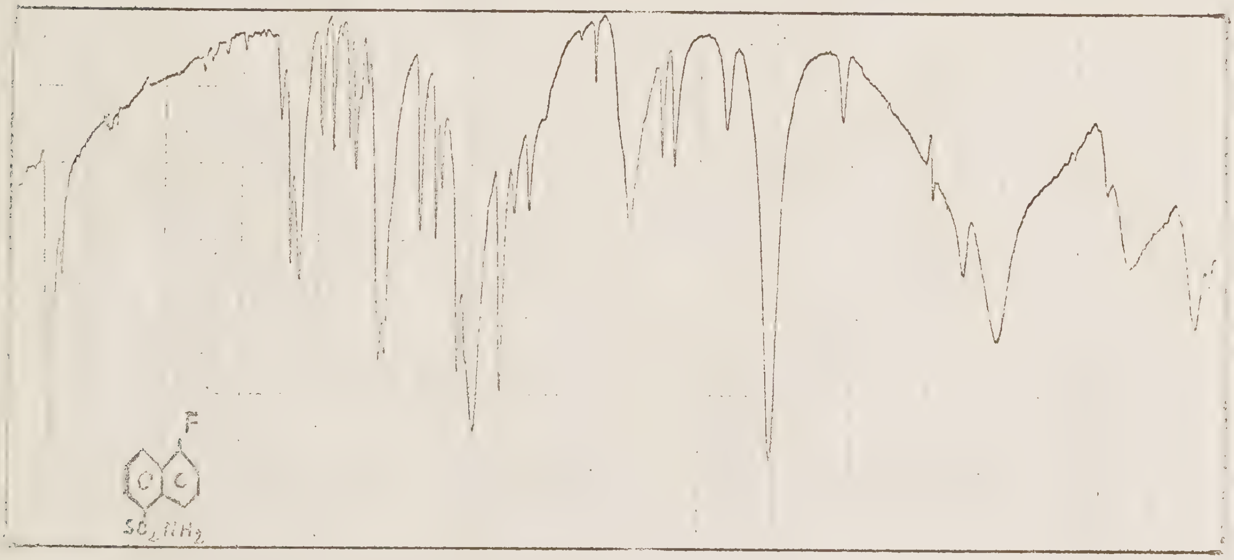
A N N E X E   II

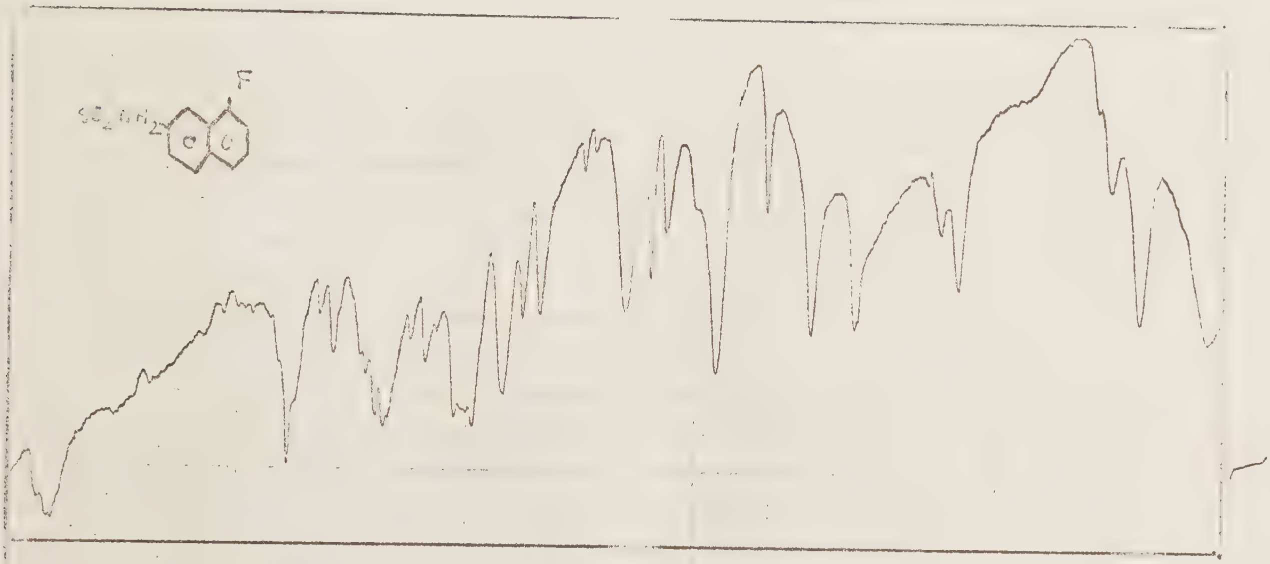
INFRA-ROUGE

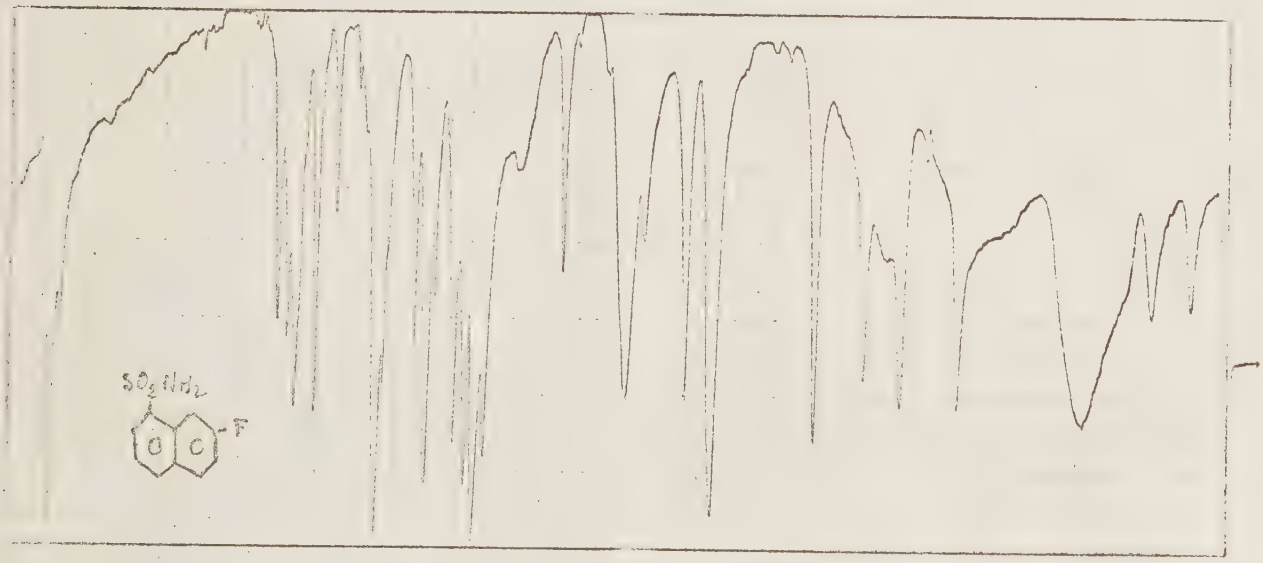
Exemples de spectres

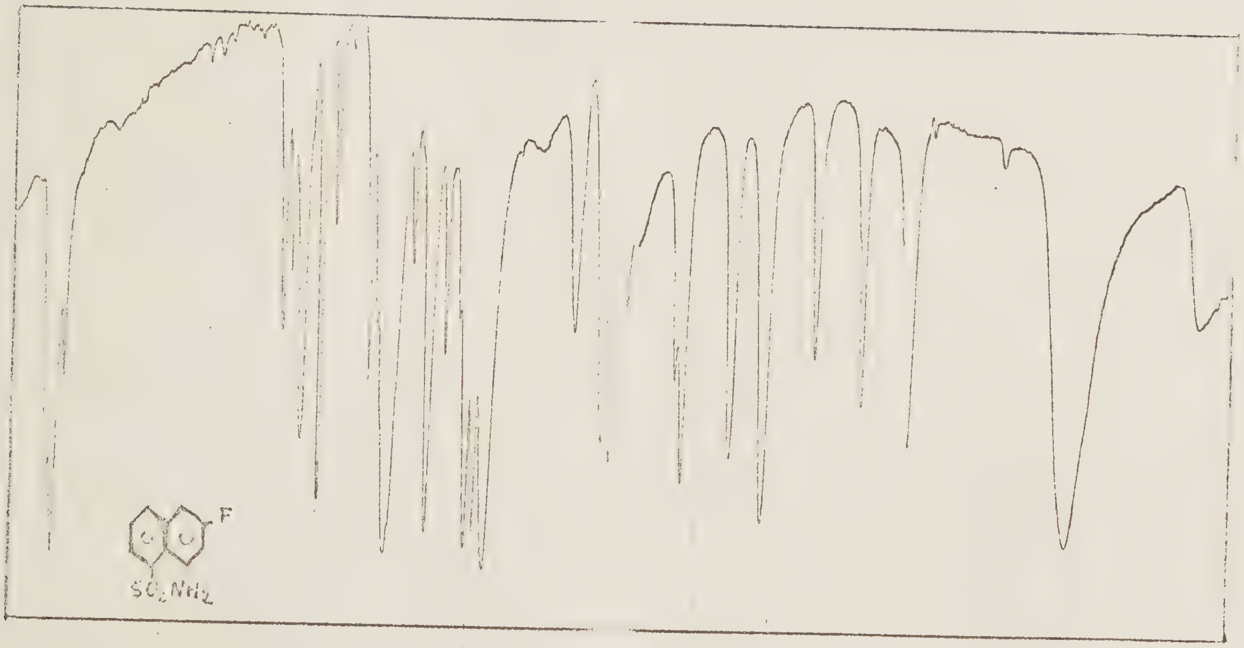
Spectres de Fréquences

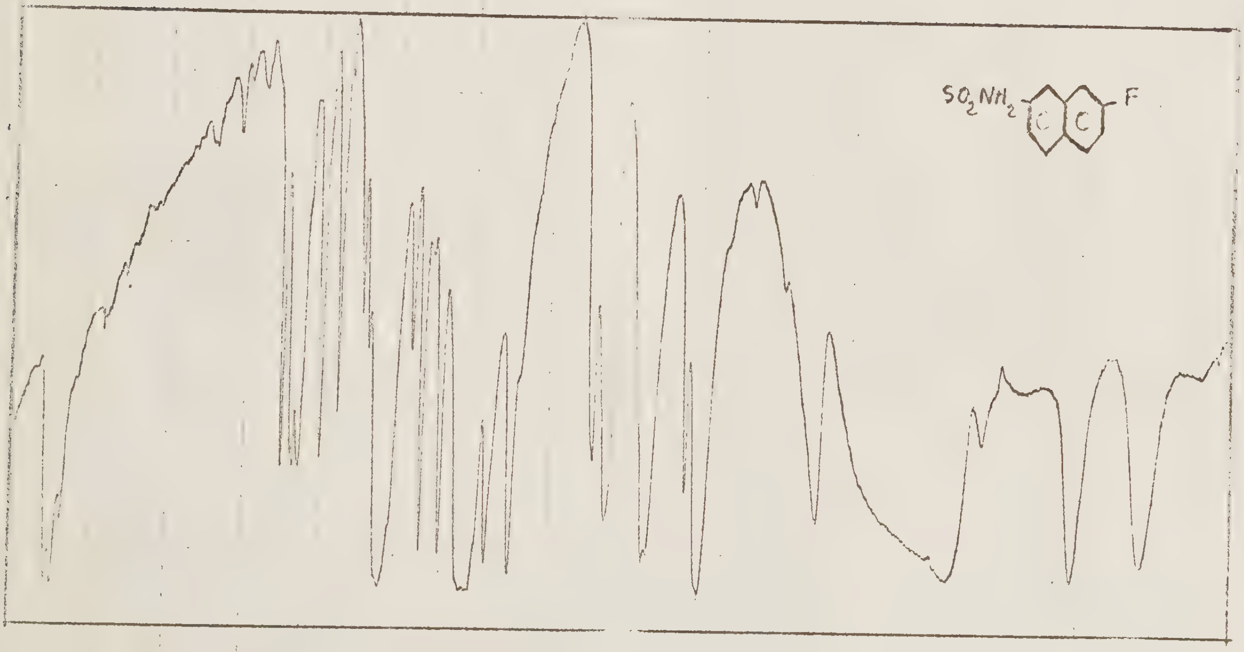

F
SO2NH2

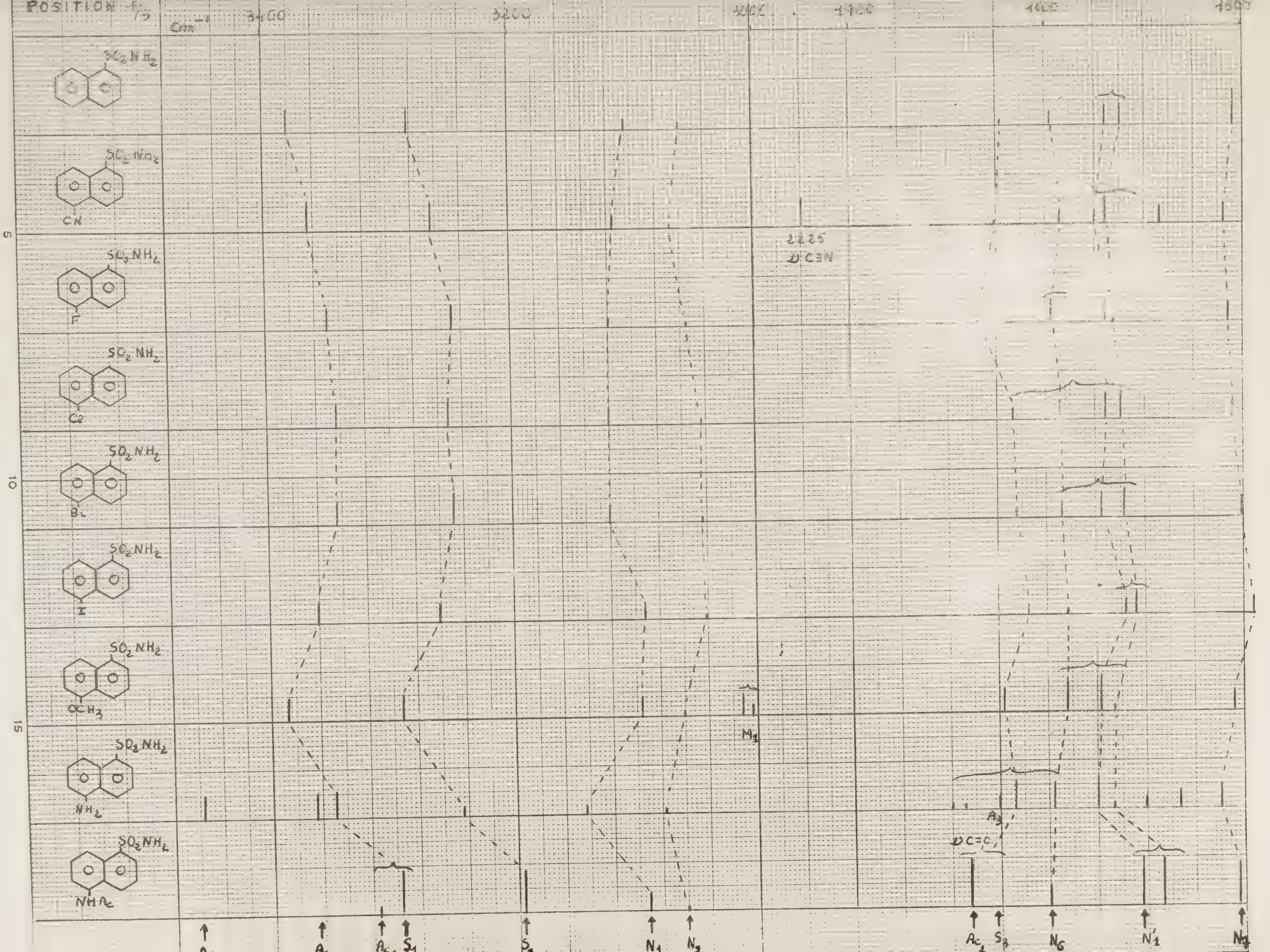

F
SO2NH2

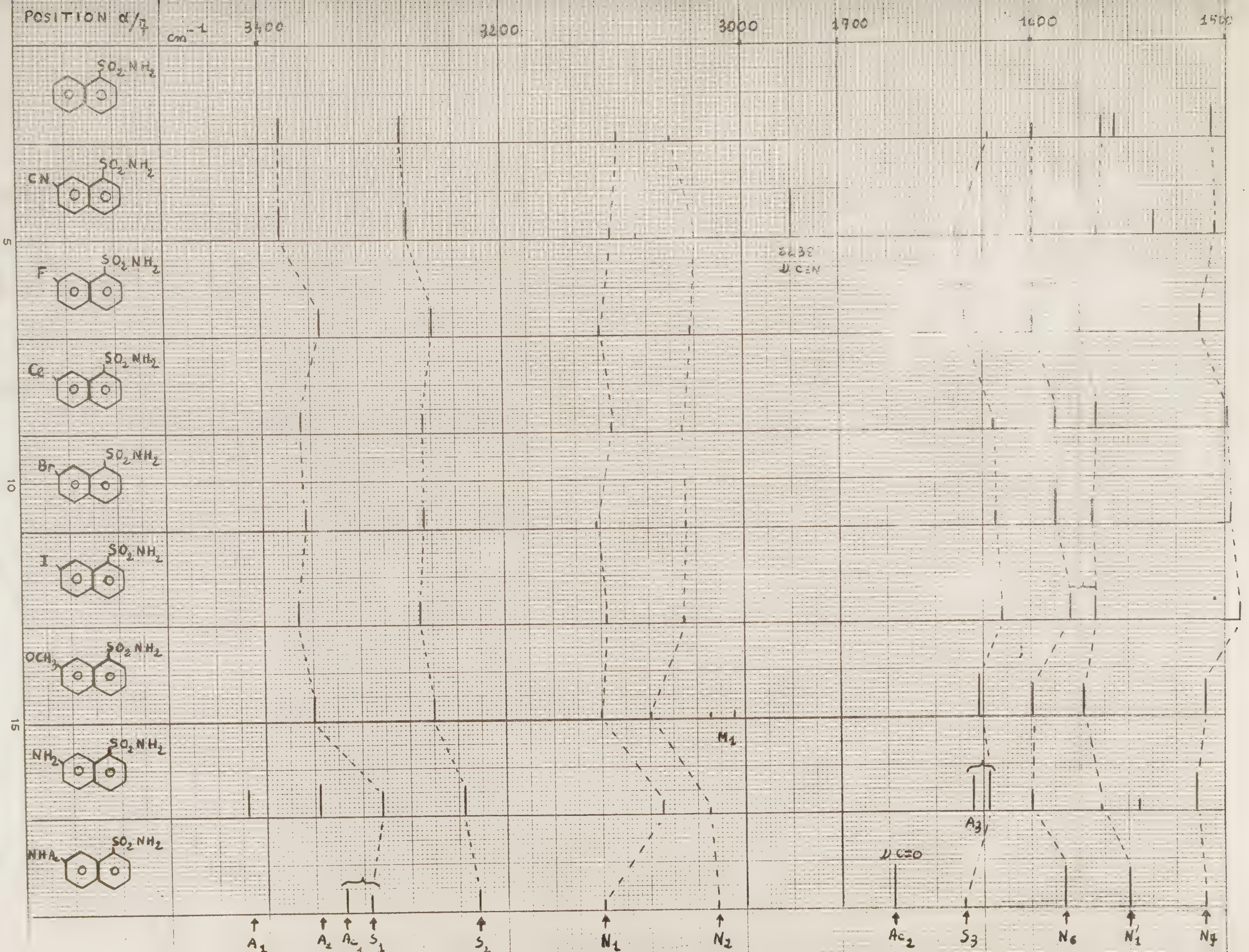


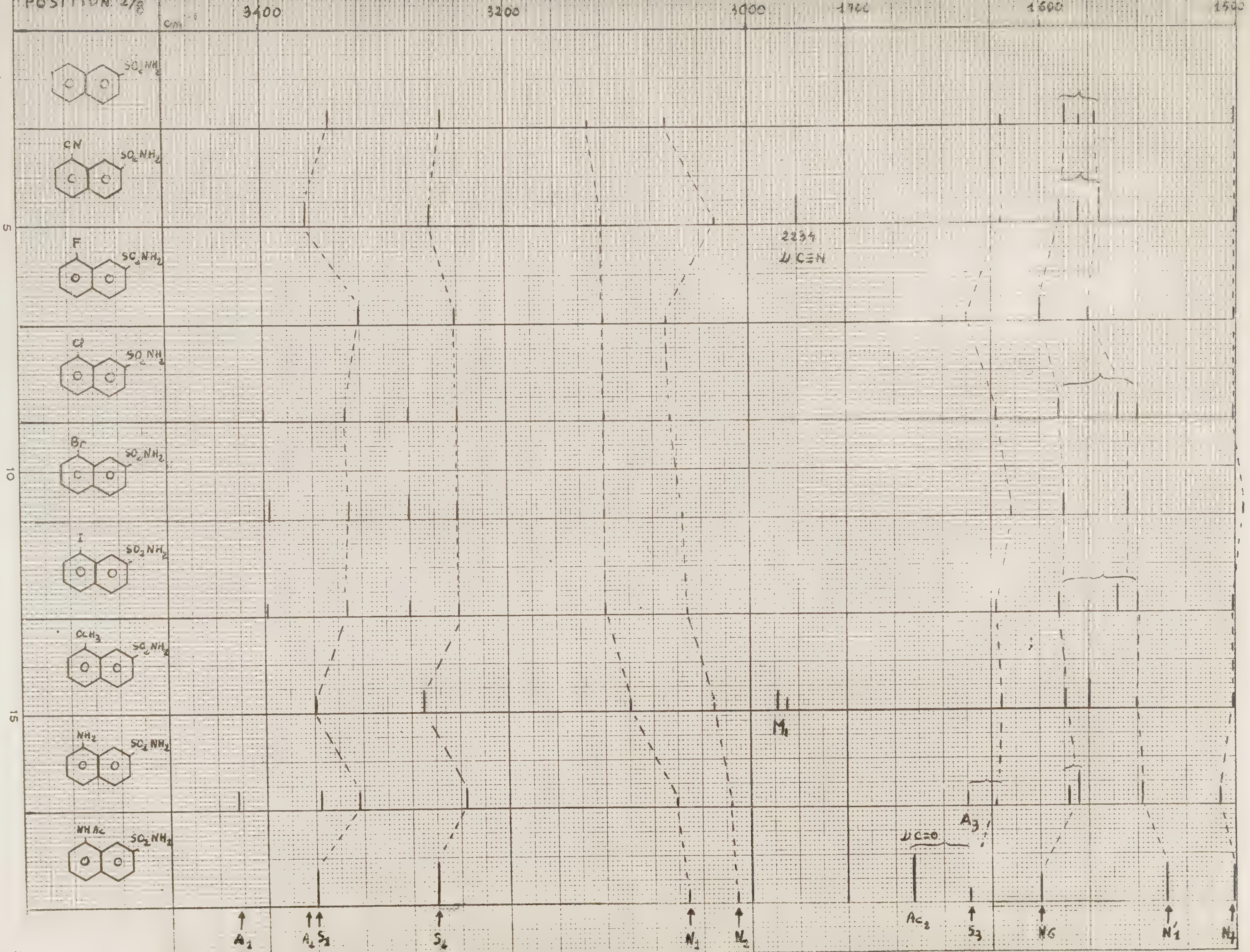



F
SO2NH2

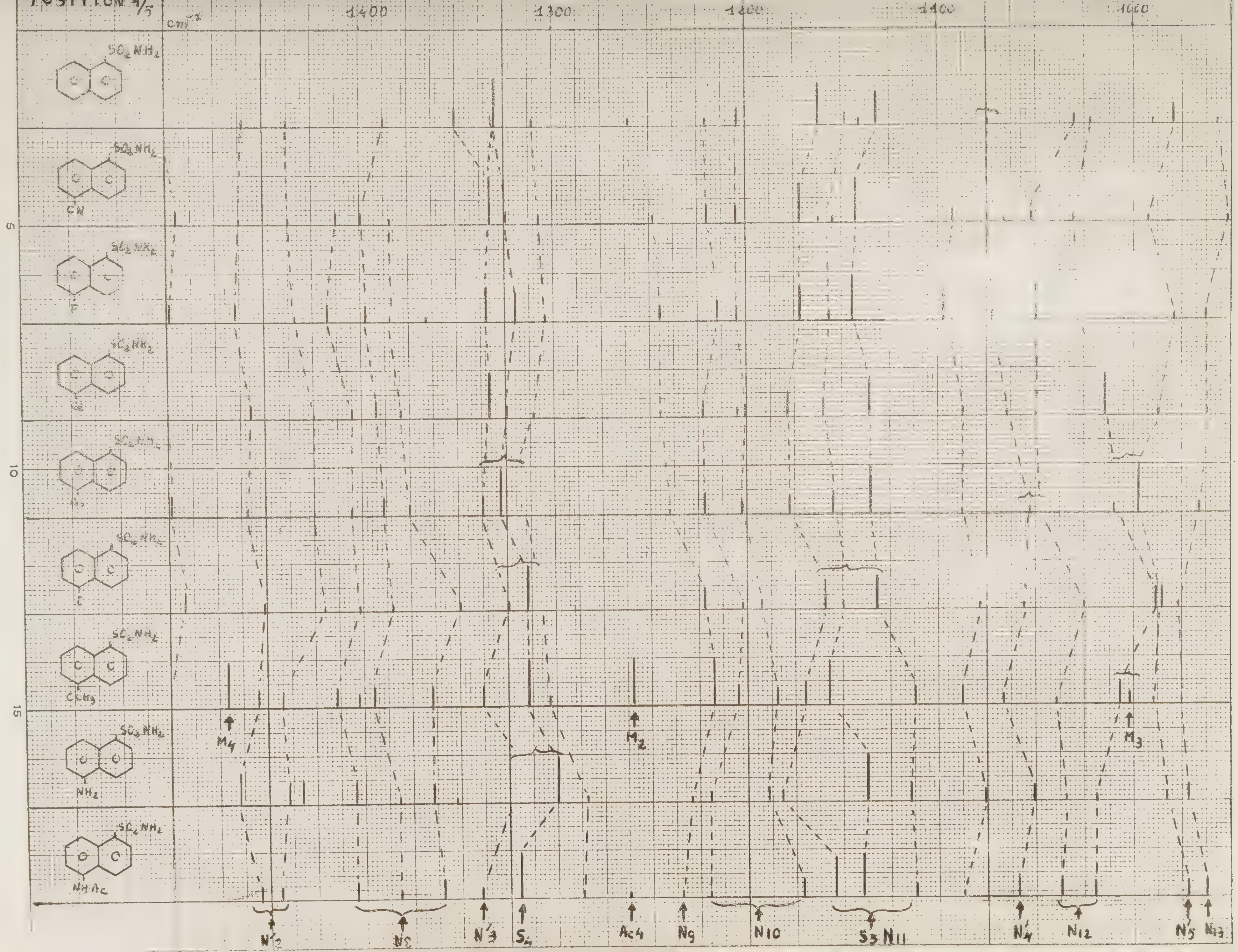

SO2NH2
F

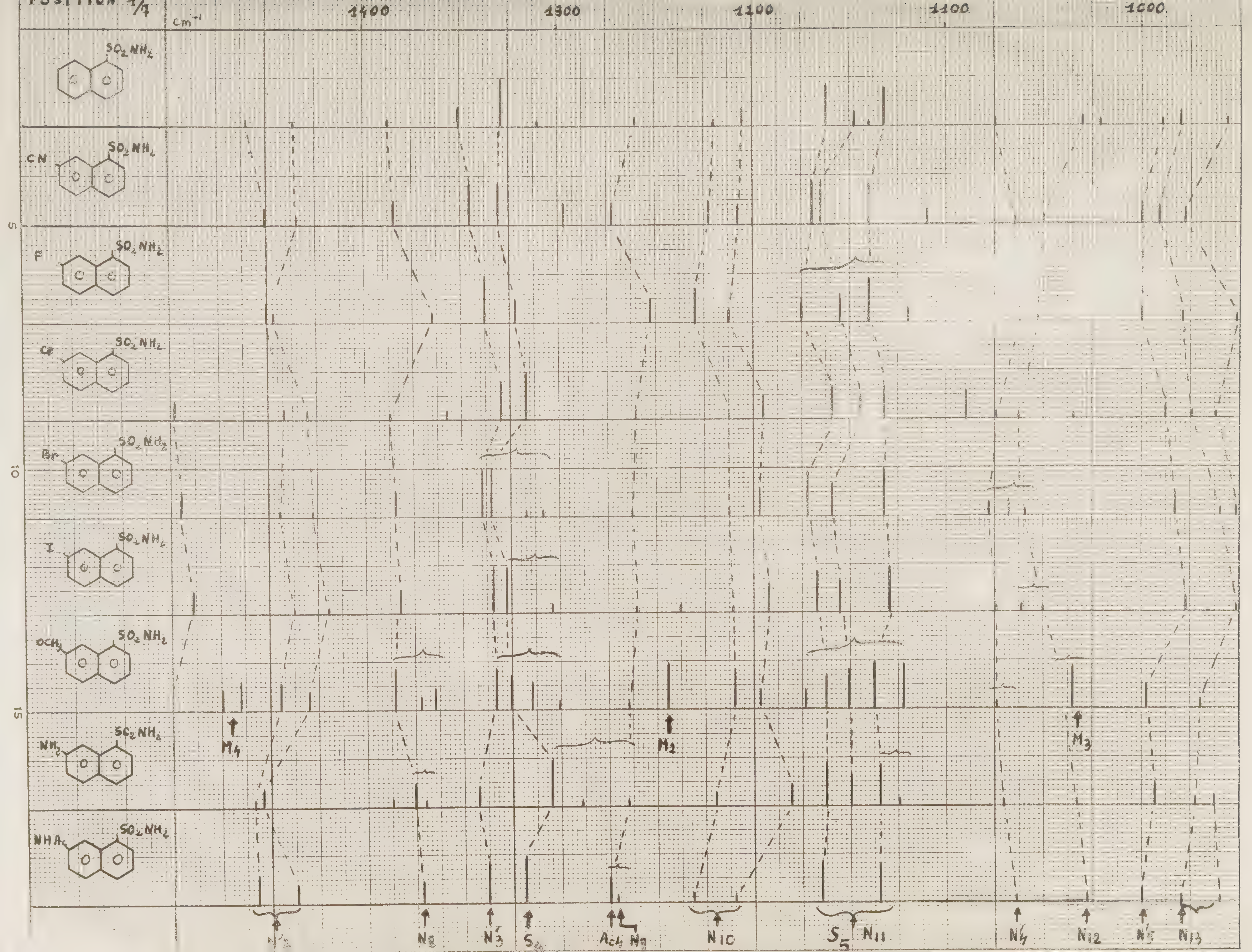

POSITION 4
cm⁻¹
3400
3200
3000
1700
1600
1500
2225
ν C≡N
ν C=C
M1
A3
Ac1
S1
S2
N1
N2
Ac2
S3
N6
N'1
N4
SO2NH2
CN
F
Cl
Br
I
OCH3
NH2
NHAc
5
10
15

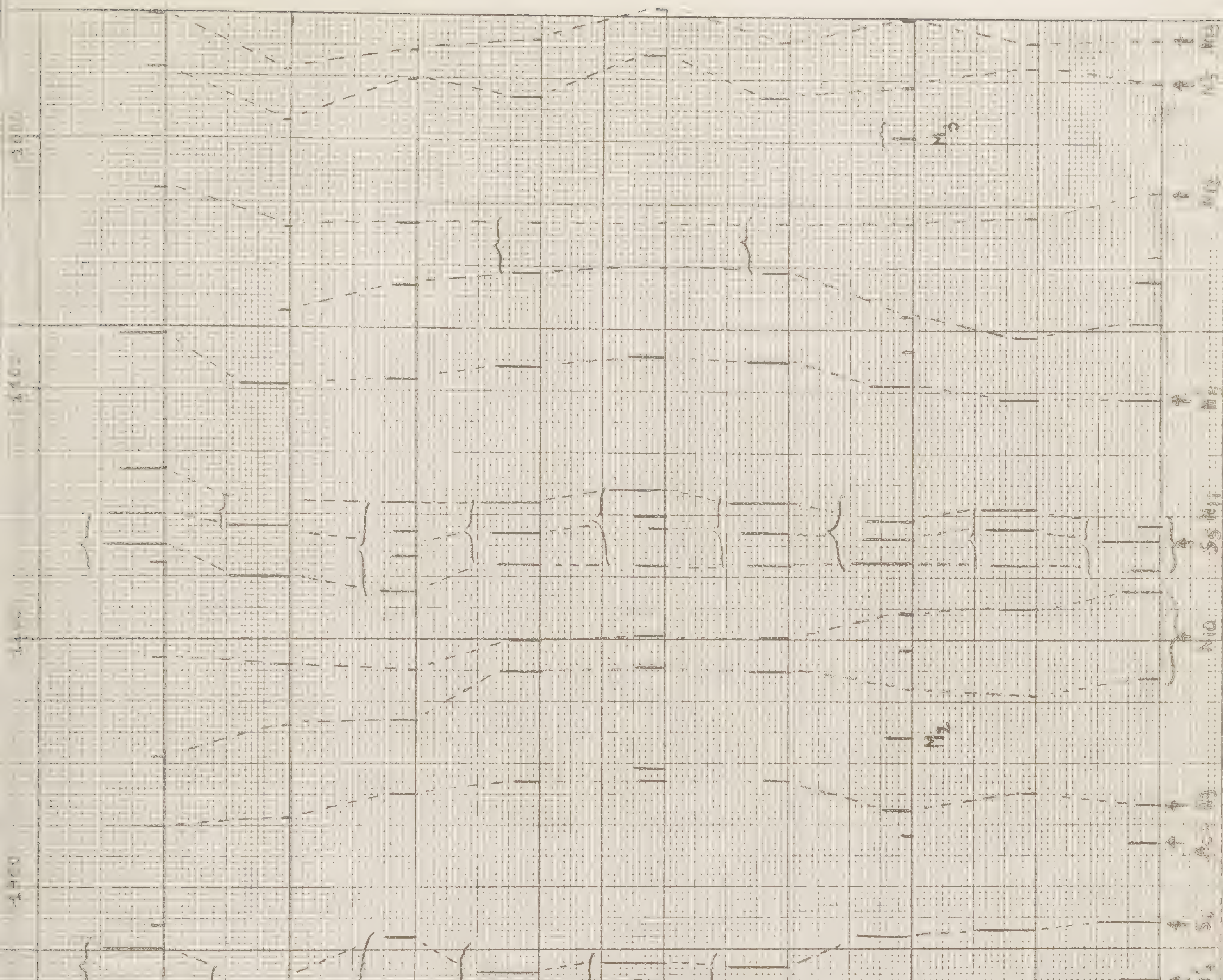

POSITION α/β
cm⁻¹
3400
3200
3000
1700
1600
1500
SO2NH2
CN
F
Cl
Br
I
OCH3
NH2
NHAc
2238
ν C≡N
ν C=O
M1
A3
A1
A2
Ac1
S1
S2
N1
N2
Ac2
S3
N6
N'1
N4
5
10
15

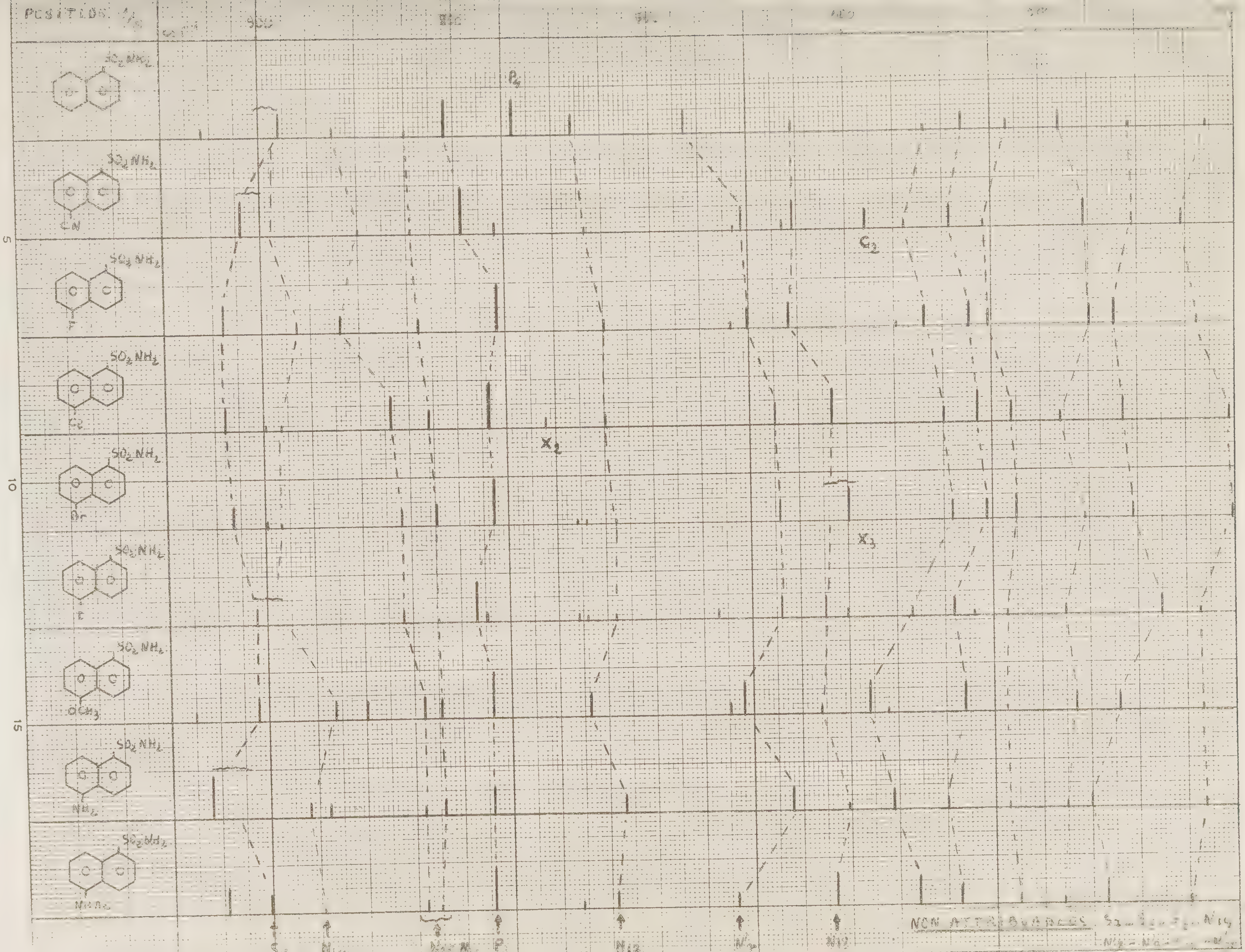


POSITION 2/6
cm⁻¹
3400
3200
3000
1700
1600
1500
CN
F
Cl
Br
I
OCH3
NH2
NHAc
SO2NH2
2234
ν C≡N
ν C=O
M1
A3
A1
A2 S1
S2
N1
N2
Ac2
S3
NG
N'1
N2
5
10
15


cm^{-1}
1400
1300
1000
SO_2NH_2
CN
F
NH_2
NHAc
5
10
15
M_4
M_2
M_3
N'_2
N'_3
S_4
Ac_4
N_9
N_{10}
S_3 N_{11}
N'_4
N_{12}
N'_5
N_{13}


POSITION 1/7
cm⁻¹
1400
1300
1200
1100
1000
SO2NH2
CN
F
Cl
Br
I
OCH3
NH2
NHAc
M4
M2
M3
N8
N'3
S6
Ac4 N9
N10
S5
N11
N'4
N12
N'5
N13
5
10
15

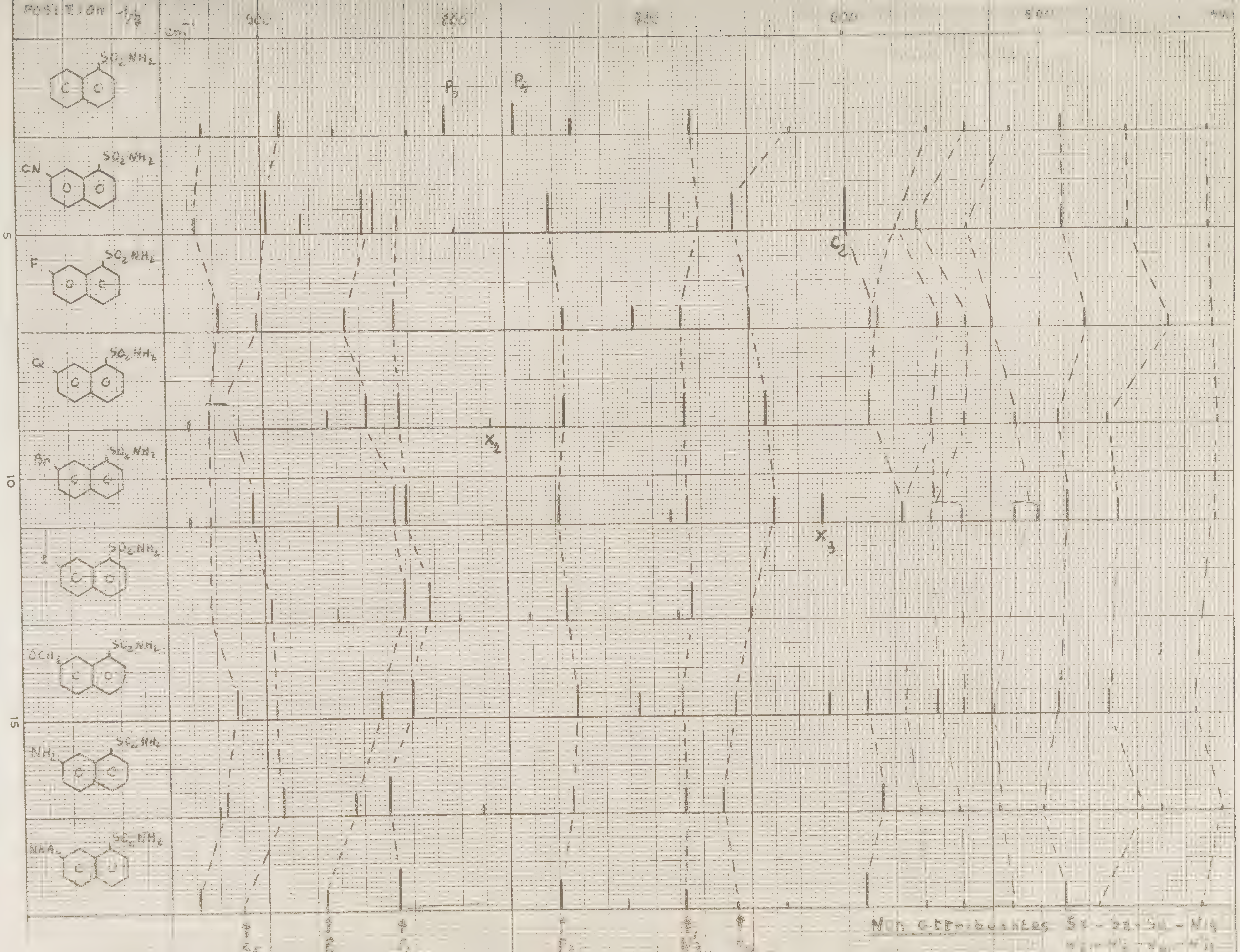

N3
N2
5
10
15



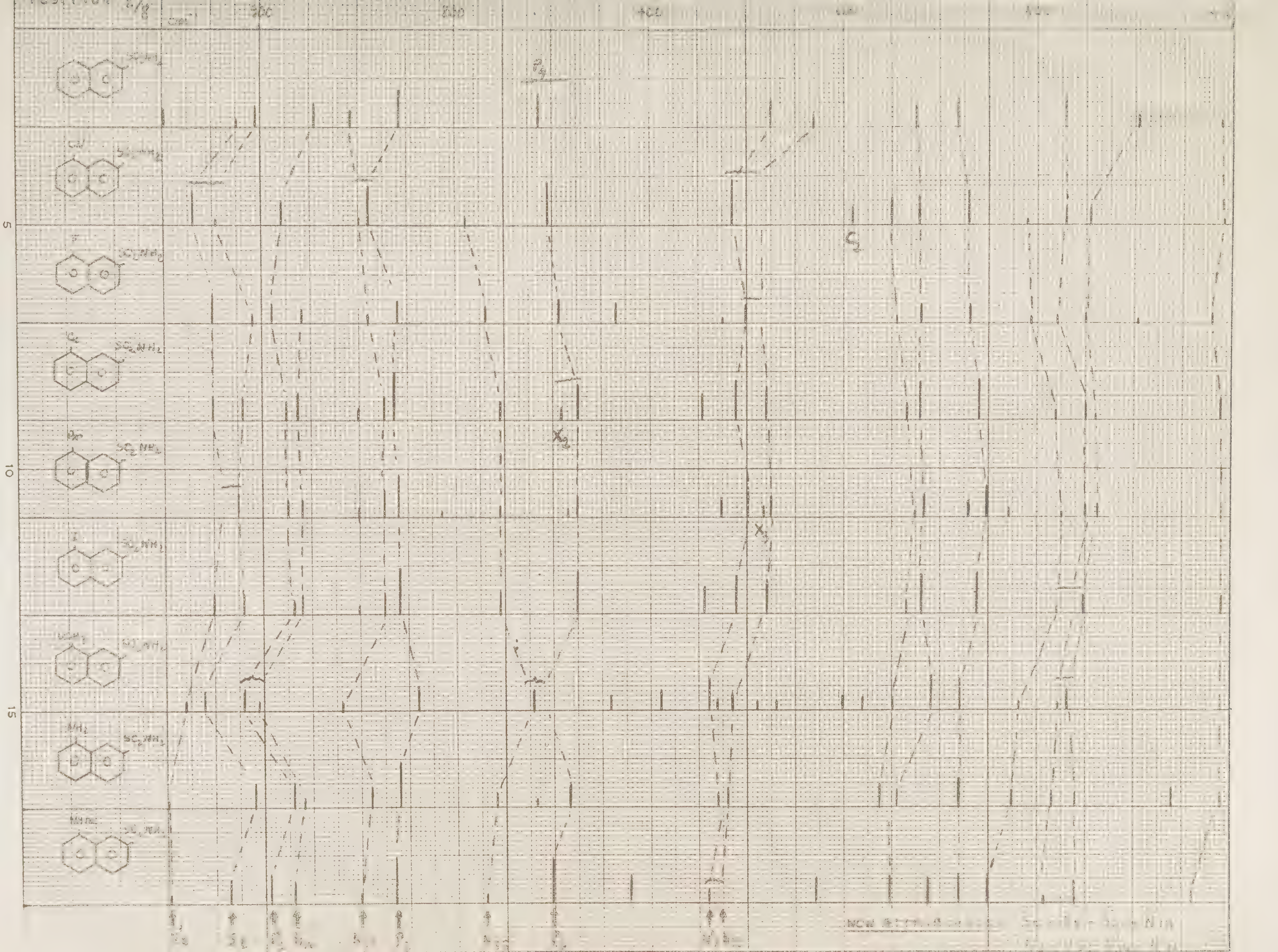
5

10

15



POSITION
cm^{-1}
200
600
P_5
P_4
C_2
X_2
X_3
SO_2NH_2
CN
F
Cl
Br
I
OCH_3
NH_2
5
10
15



300
400
5
10
15

A N N E X E   III

ULTRA-VIOLET

Conditions expérimentales

Notations utilisées

Exemple de spectres

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckmann D.K. 2 B entre 360 et 220 nm. La vitesse de défilement était de 15 nm par minute.

Les solutions ont été faites dans le tampon Ethanolamine/Acide Chlorhydrique, la force ionique étant maintenue constante par introduction de KCl.

La concentration en produit était de l'ordre de 15 mg/litre suivant la solubilité.

Les pH ont été mesurés à l'aide d'un pHmètre Radiometer pH M_4 étalonnés au voisinage du pK, et à 25 $\pm$ 0,5°C.

Les spectres ont été tracés en cuves bouchées et thermostatées à 25 $\pm$ 0,5°C.

Notations utilisées

D.O. Densité optique

D.O = ε_λ L C Loi de Beer Lambert

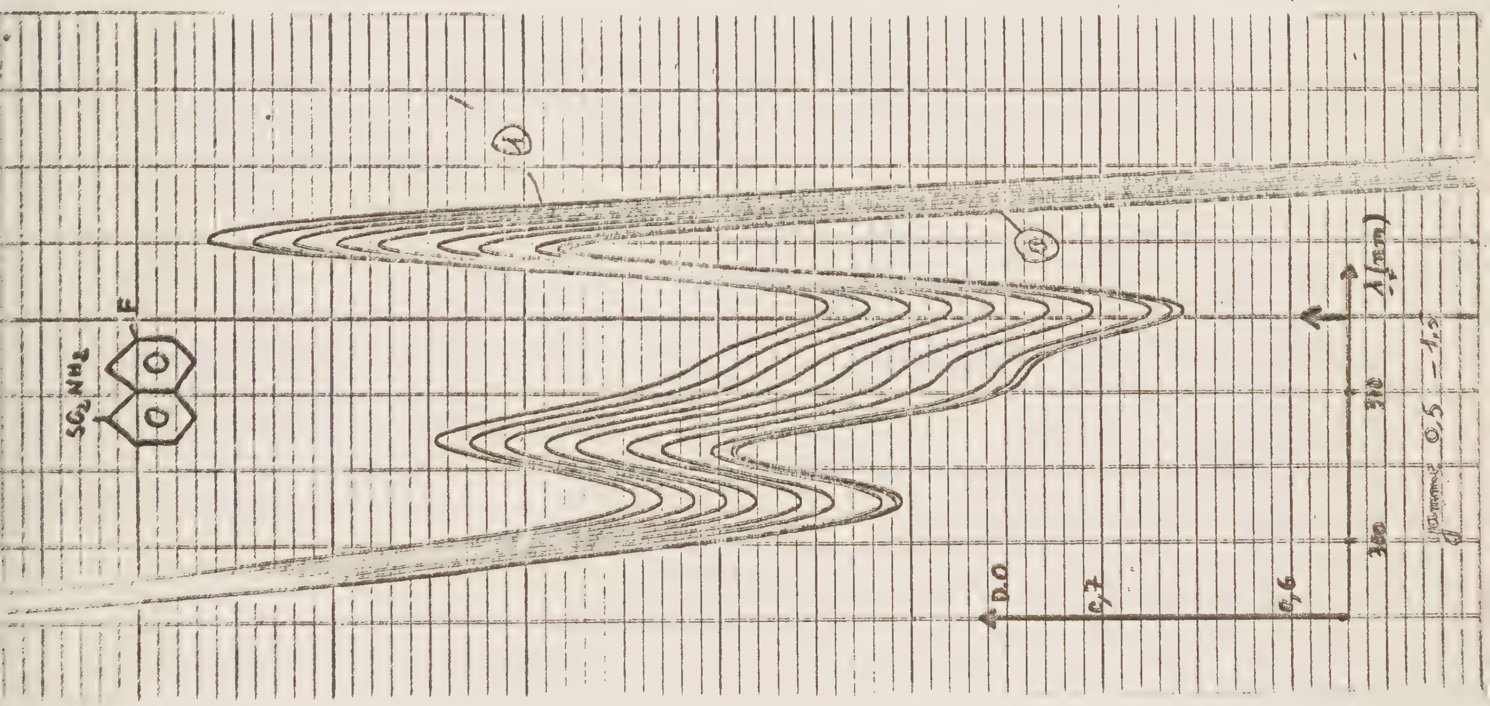
ε_λ = Coefficient d'extinction molaire

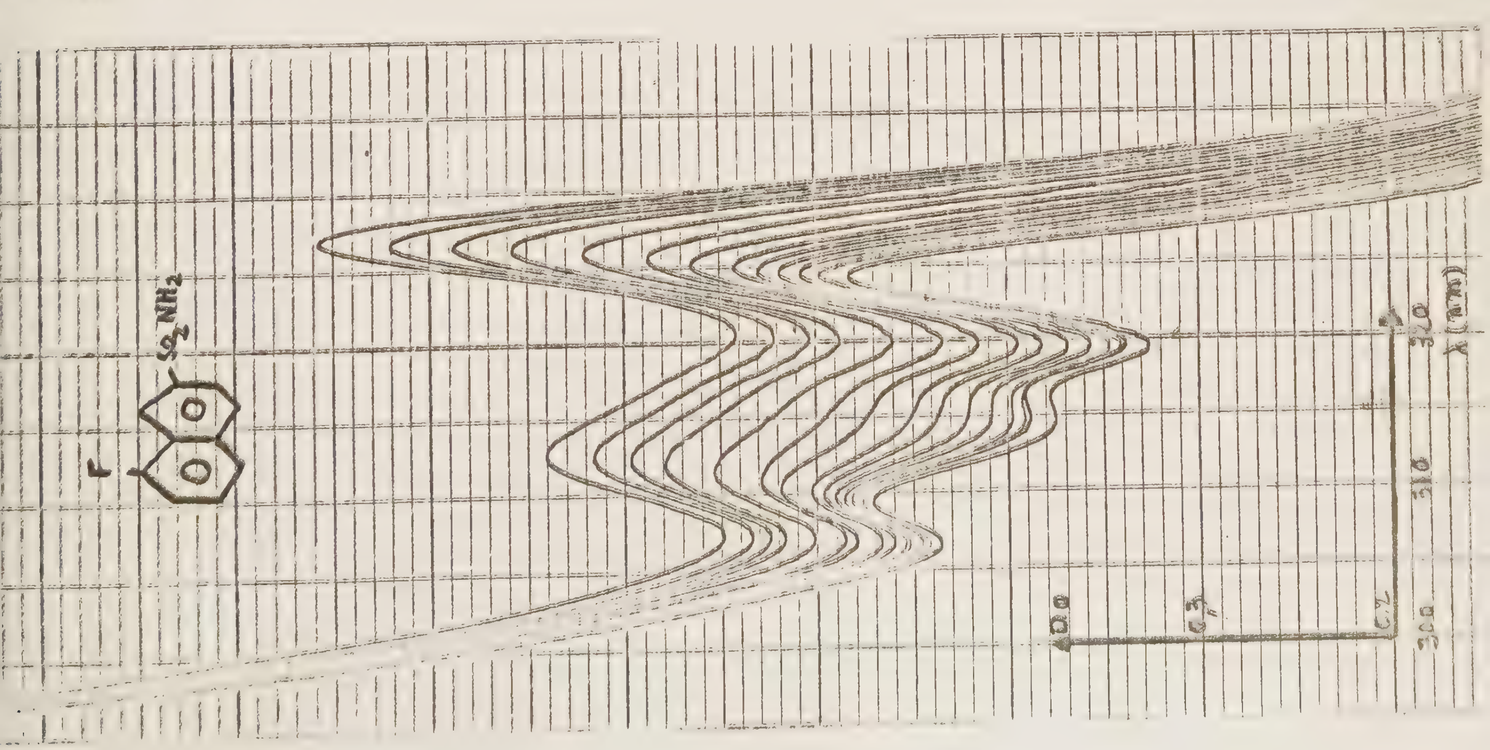
l = Largeur de la cuve

C = Concentration

λ = Longueur d'onde en nanomètre

D.O
0,6
0,5
310
λ (nm)
SO_2NH_2
I


SO_2NH_2
F
D.O
0,7
0,6
300
310
λ (nm)


F
SO_2NH_2
D.O
300
310
λ (nm)

A N N E X E IV

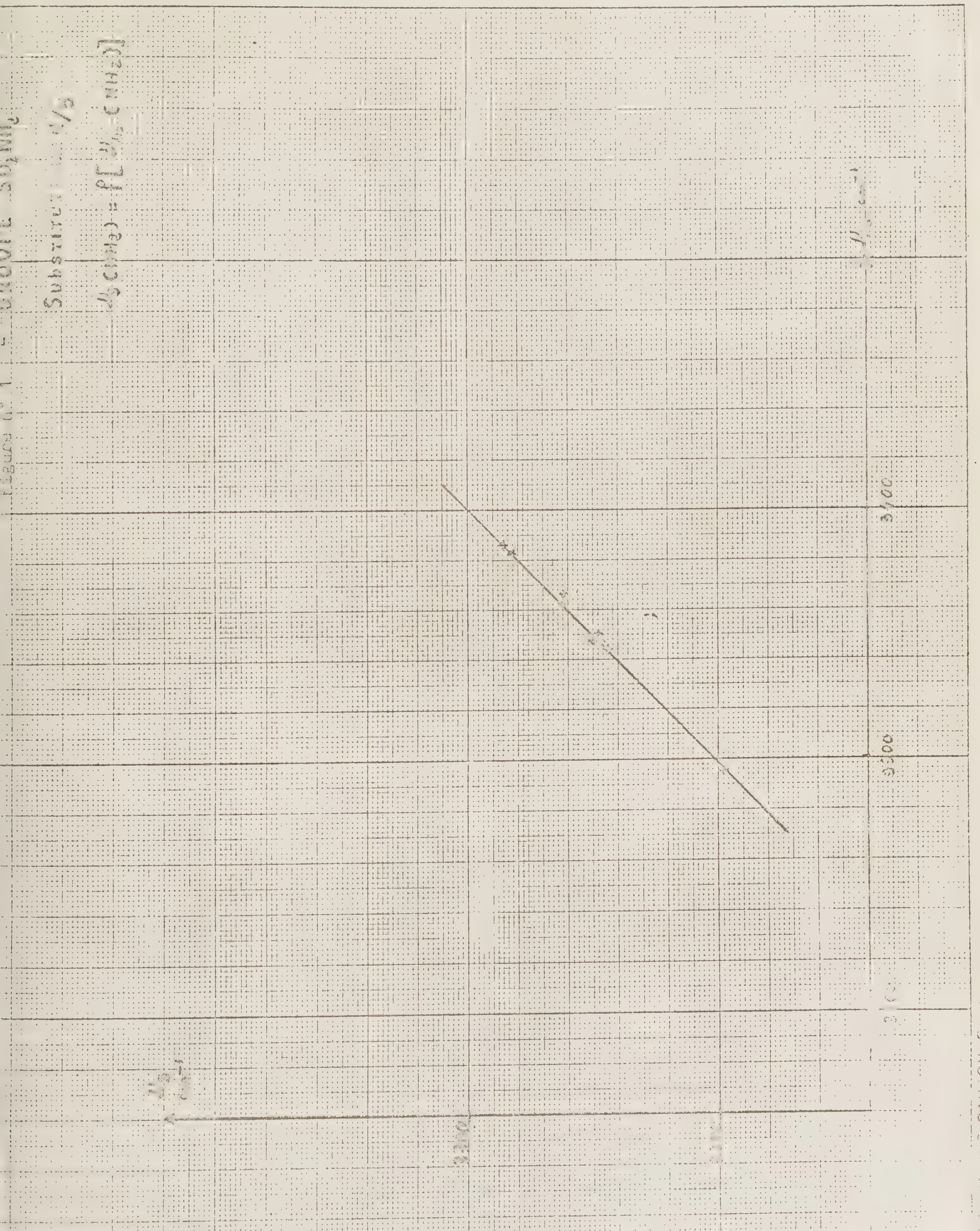
FIGURES

Constantes σ_x^H, $\Delta\sigma_{1_x}^H$ et $\Delta\sigma_{2_x}^H$ des substituants étudiés

X	σ_x^H	$\Delta\sigma_{1_x}^H$	$\Delta\sigma_{2_x}^H$
H	0	0	0
CN	3,3	0	0
F	2,6	2,2	0
Cl	2,4	1,4	0
Br	2,4	1,3	0
I	2,1	1,1	0
OCH_3	0,9	1,7	2,4
NH_2	- 0,35	1,4	4,55
NHAC	1	0,8	1,55

Constantes des substituants chargés

X	σ_x^H	E_x
COO^-	1,8	- 2,8


5
10
15
20

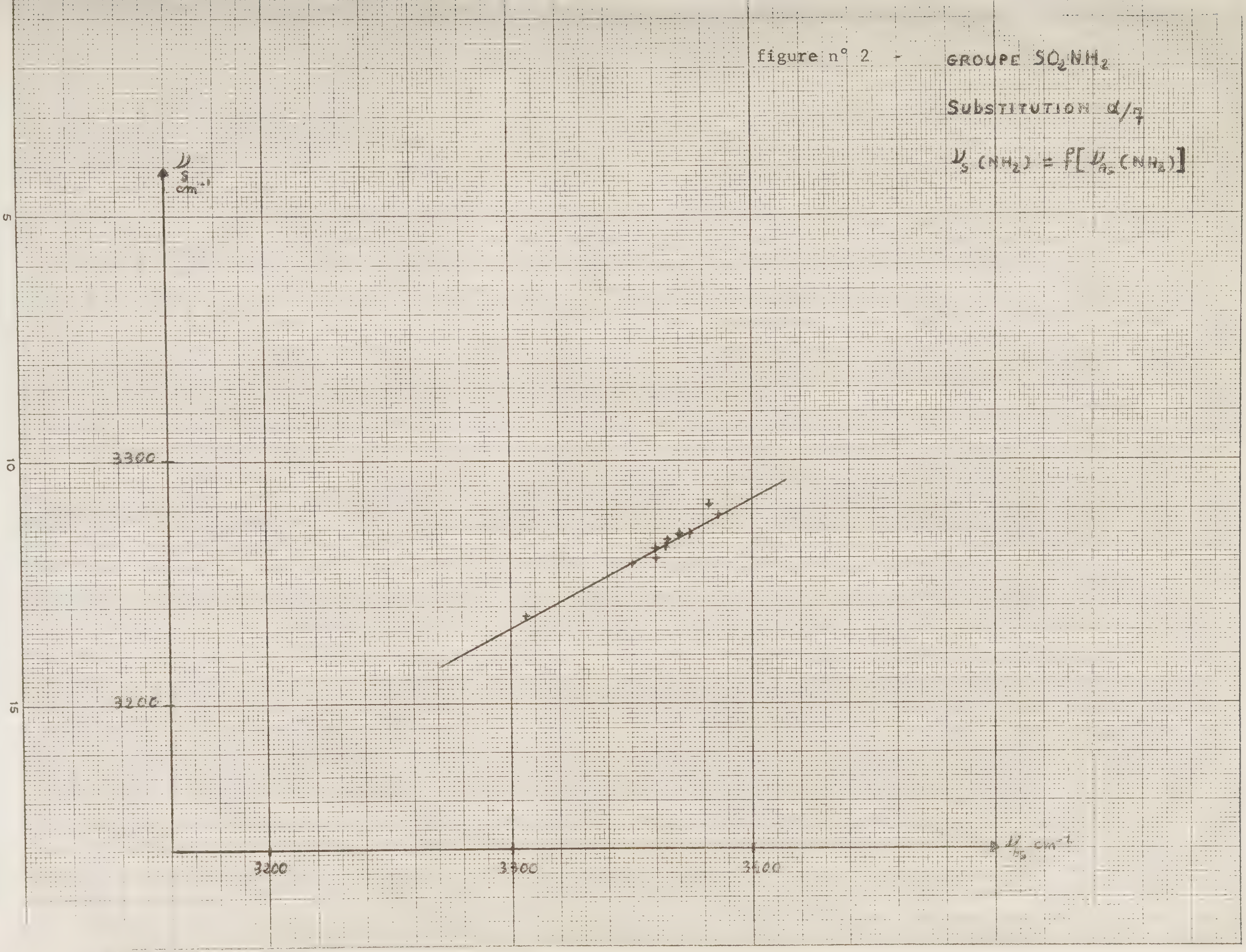
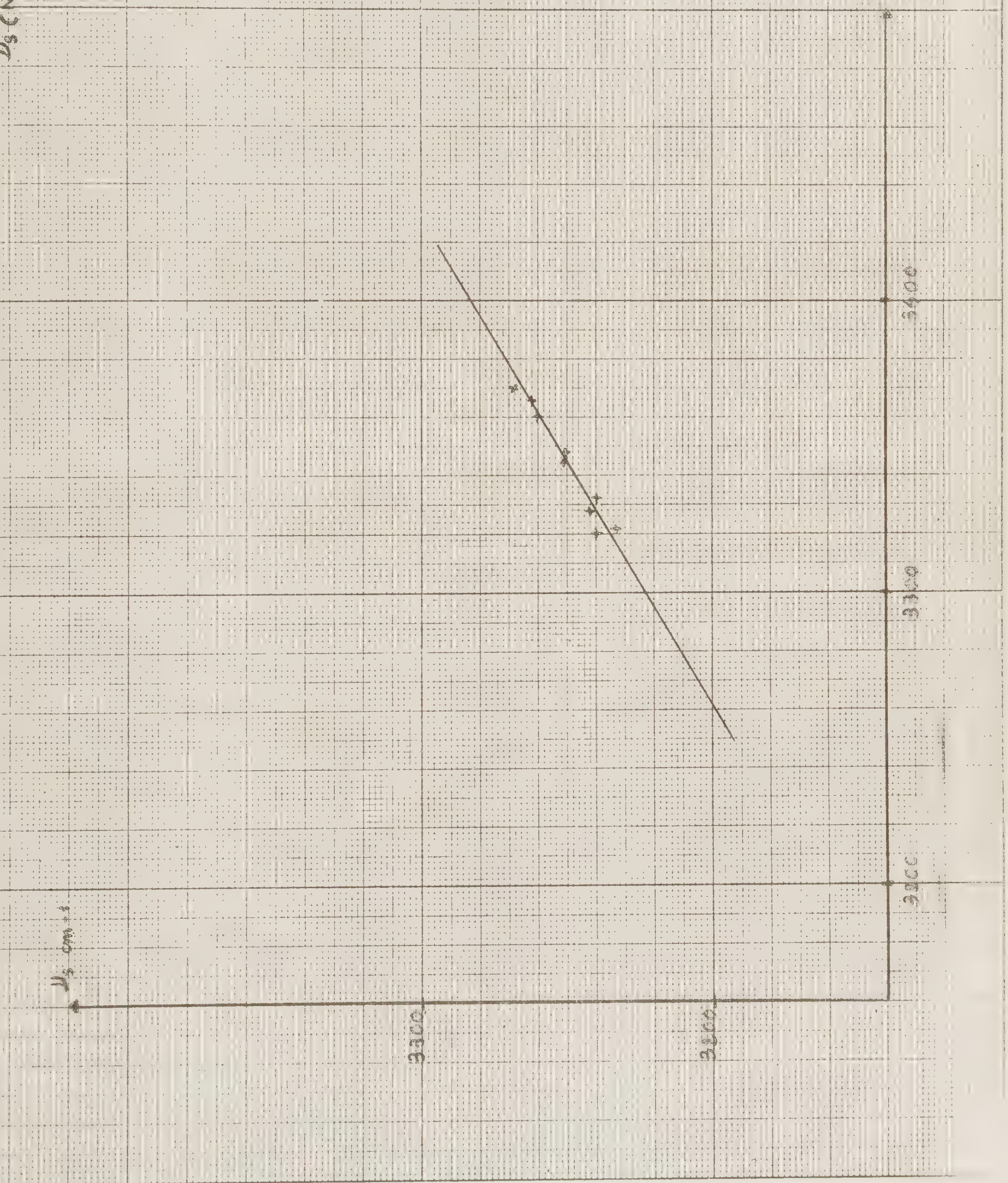


figure n° 2 - GROUPE SO_2NH_2
Substitution α/η
$\nu_s(NH_2) = f[\nu_{as}(NH_2)]$
ν_s cm^{-1}
3300
3200
3200
3300
3400
ν_{as} cm^{-1}

Figure n° 3 GROUPE SO_2NH_2

SUBSTITUTION β/δ

$\nu_s(NH_2) = f[\nu_{as}(NH_2)]$



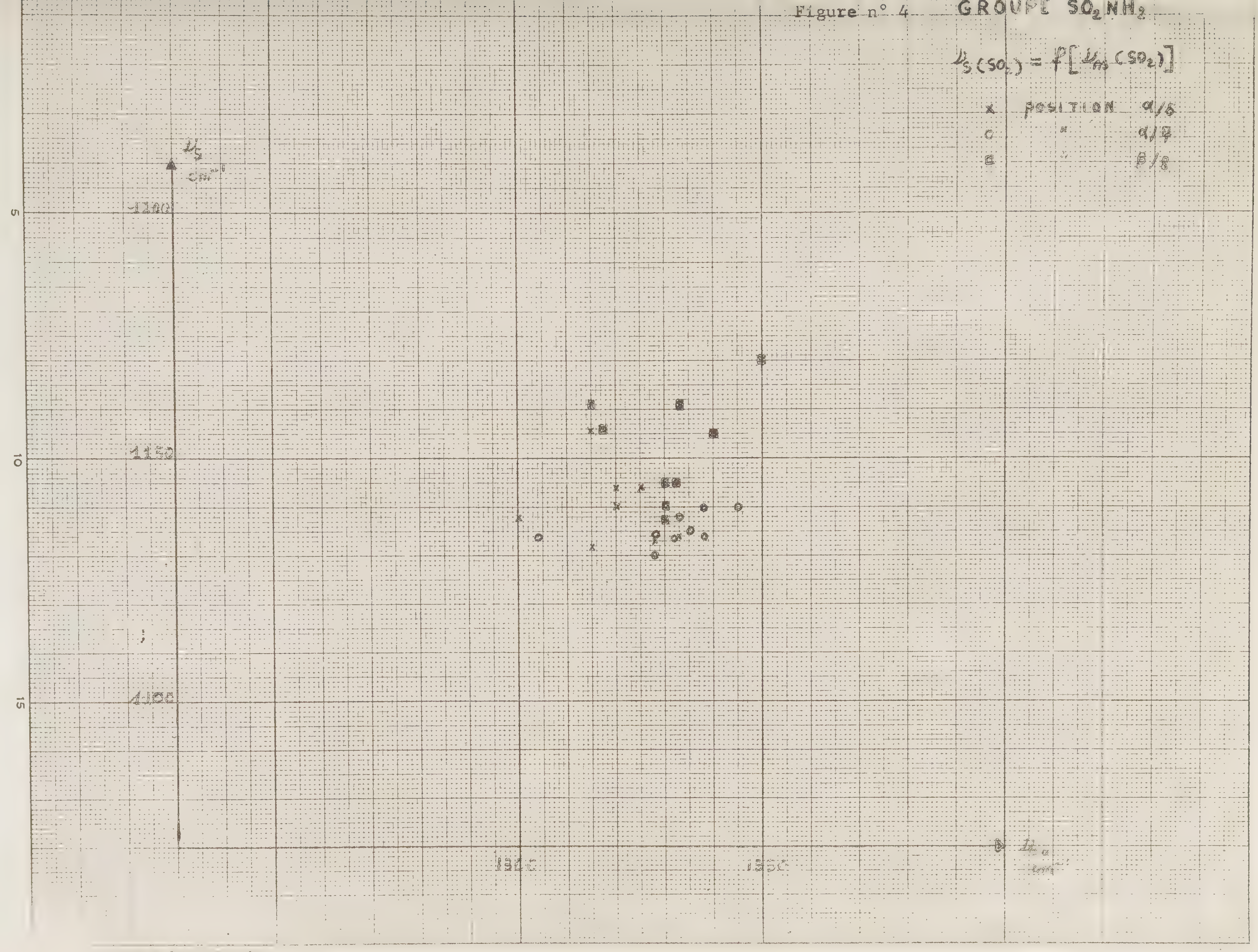


Figure n° 4 GROUPE SO_2NH_2
$\nu_s(SO_2) = f[\nu_{as}(SO_2)]$
× POSITION α/δ
○ " α/β
□ " β/δ
ν_s cm^{-1}
1200
1150
1100
1300
1350
ν_{as} cm^{-1}
5
10
15

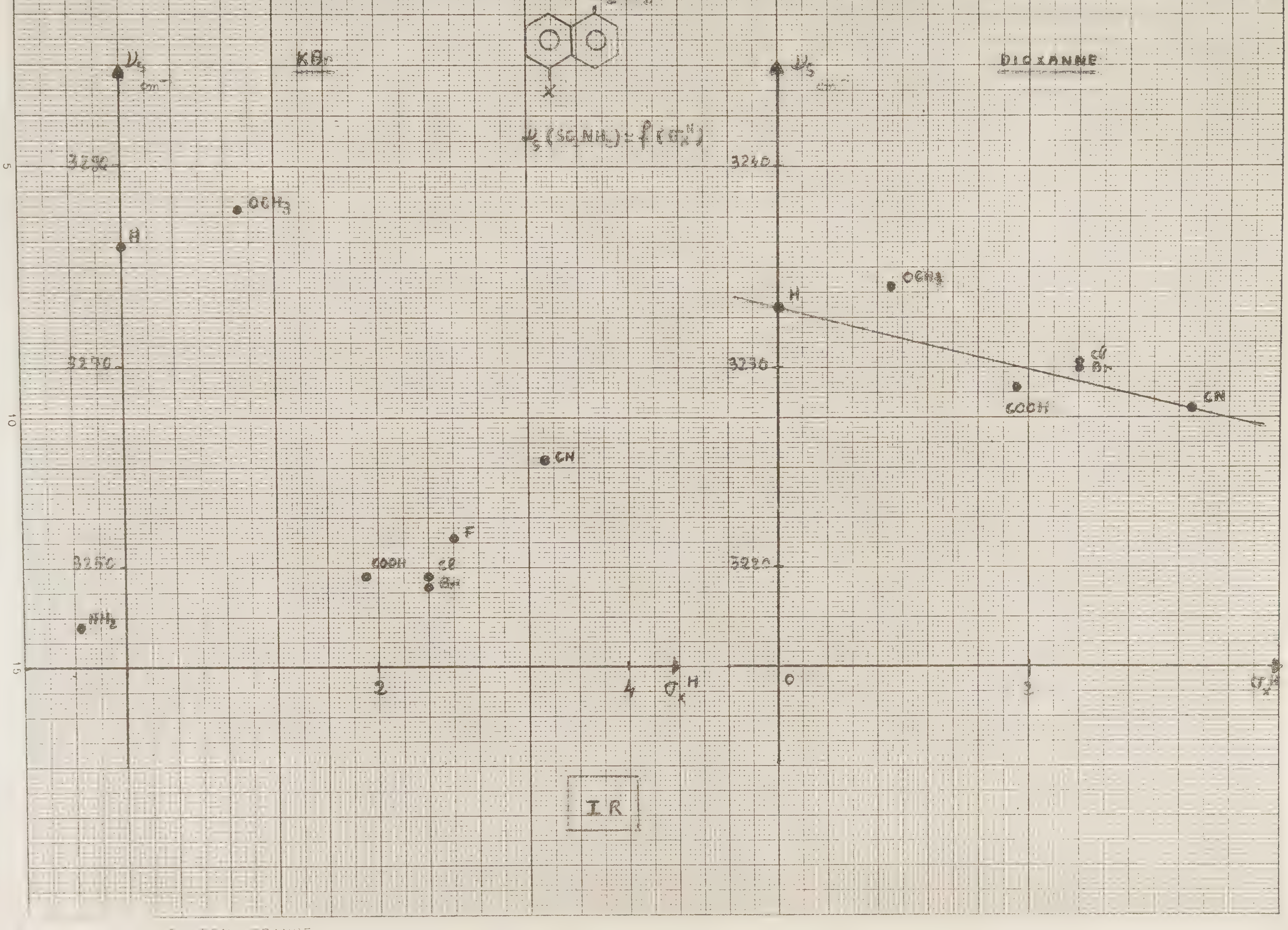

KBr
DIOXANNE
SO_2NH_2
X
$\nu_s (SO_2NH_2) = f(\sigma_x^H)$
ν_s cm^{-1}
3290
3270
3250
3240
3230
3220
H
OCH_3
CN
F
COOH
Cl
Br
NH_2
0
2
4
σ_x^H
IR

Figure n° 5

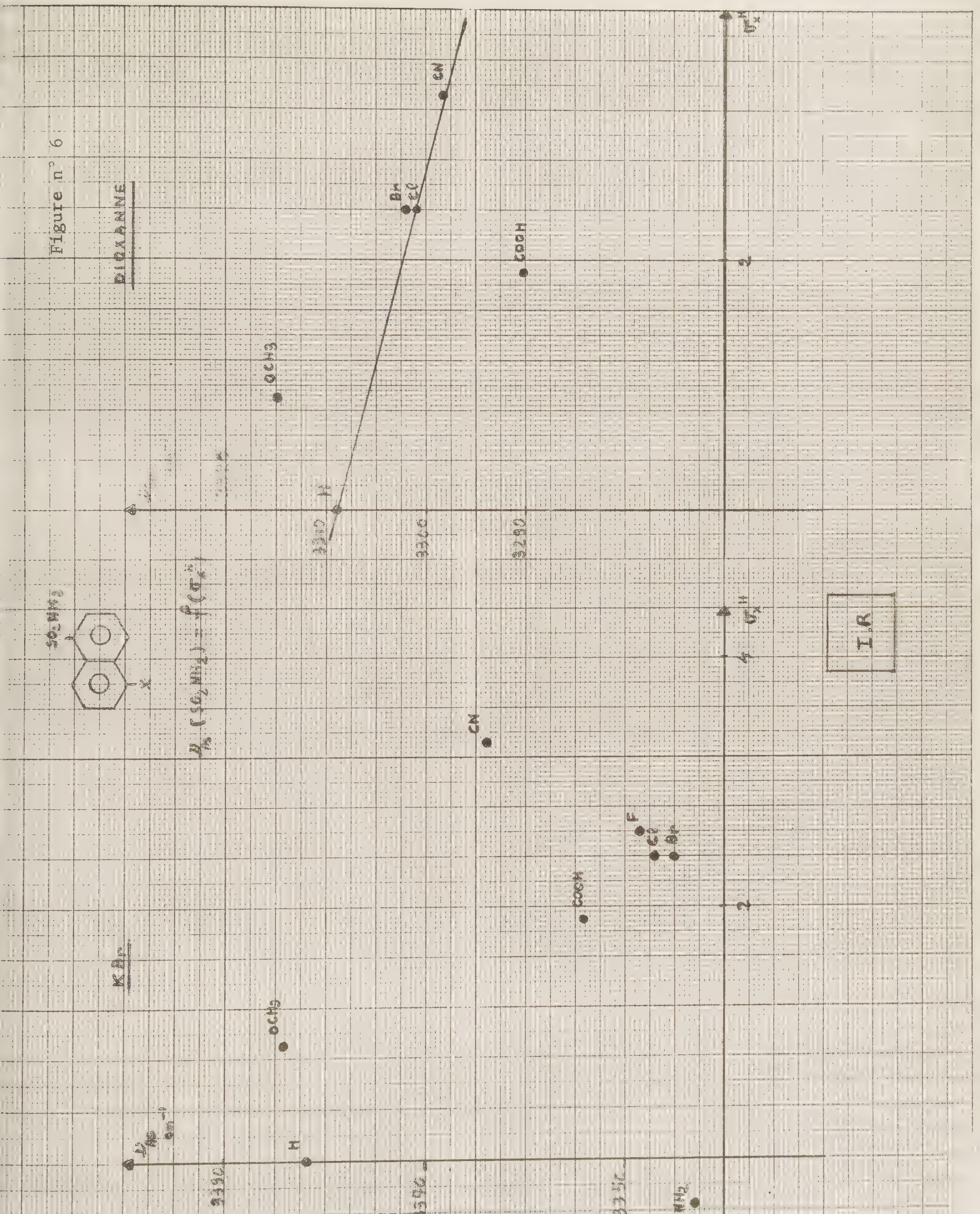


Figure n° 6
DIOXANNE
KBr
I.R
H
OCH3
CN
COOH
Br
Cl
F
NH2
5
10
15

Figure n° 7

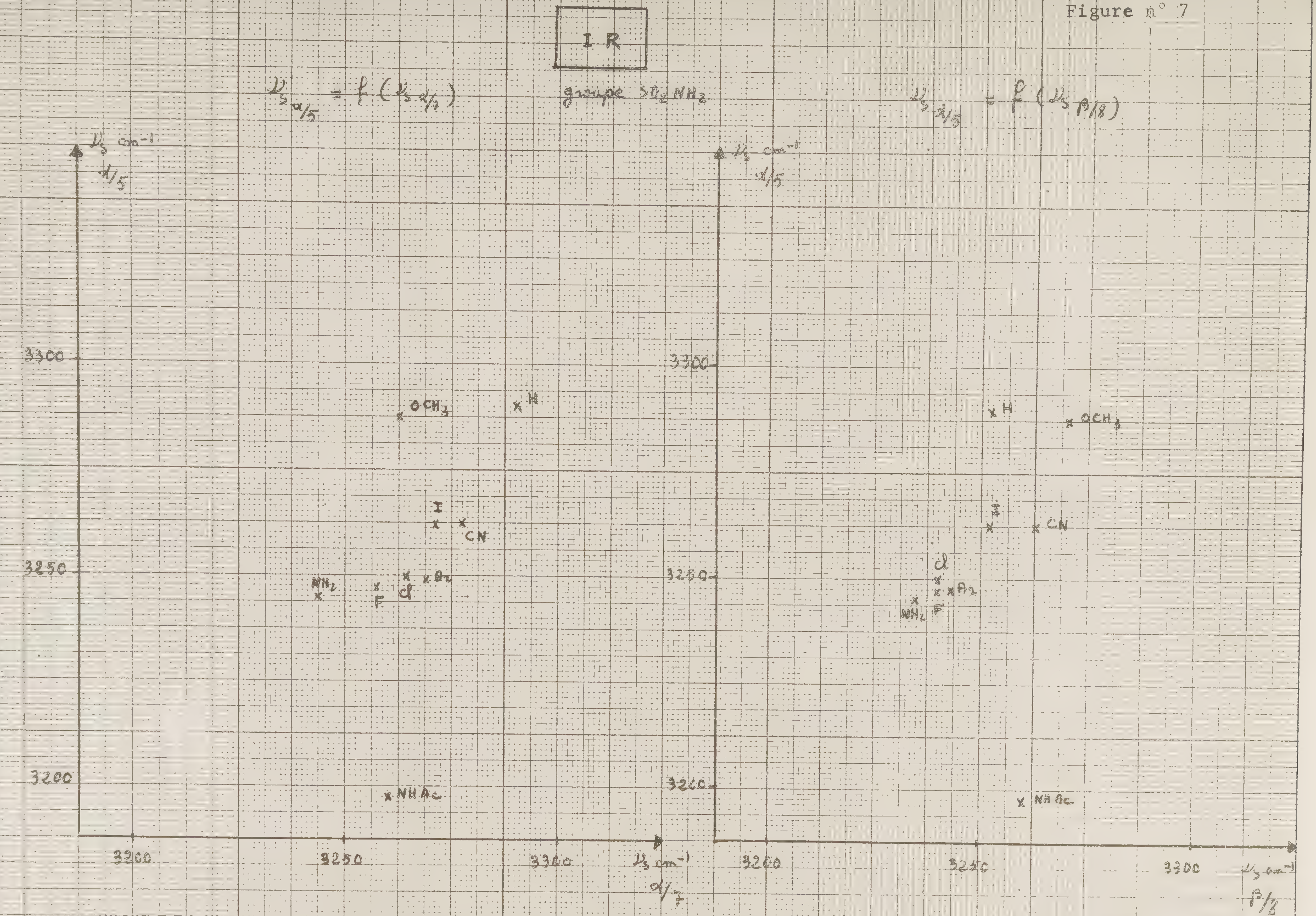
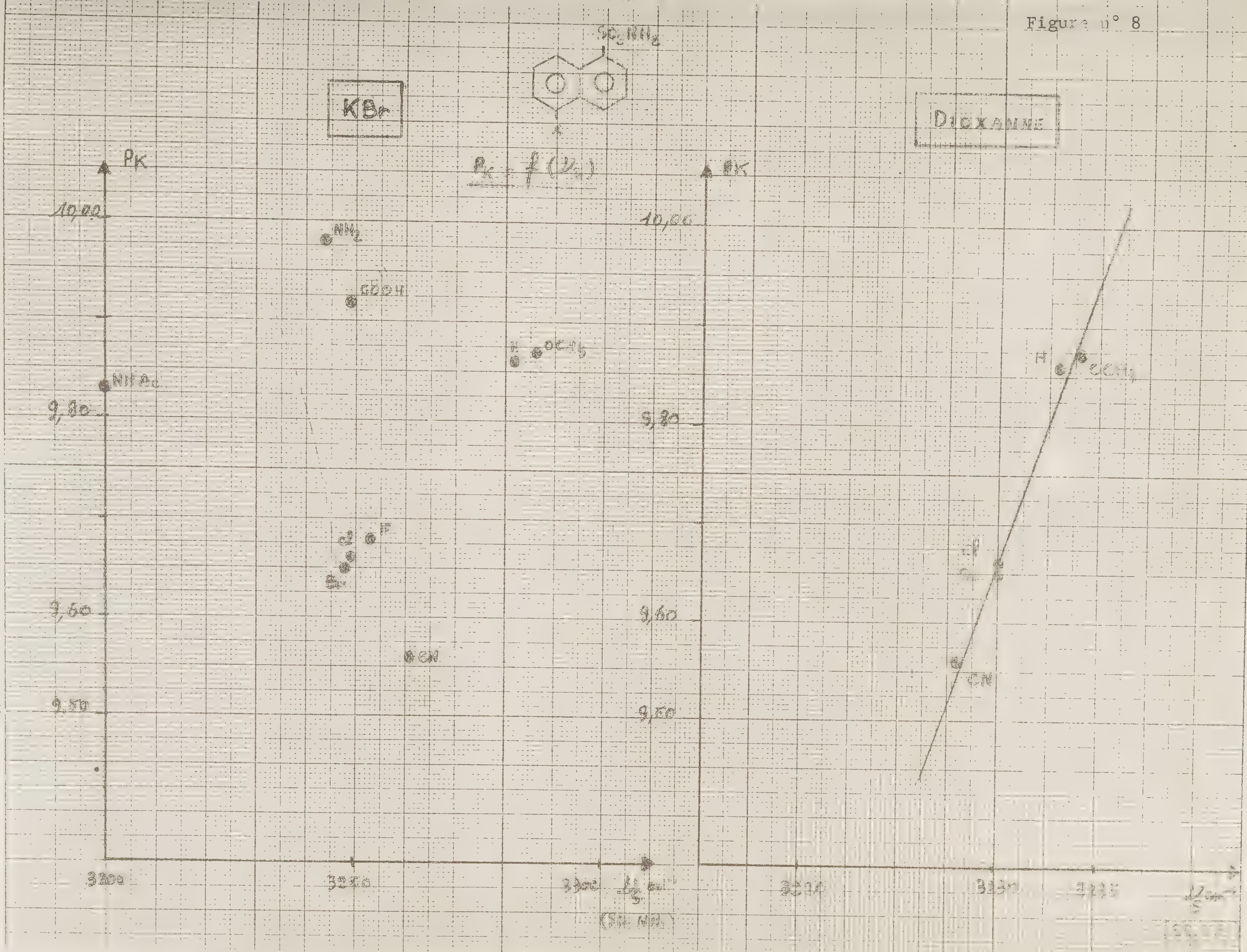
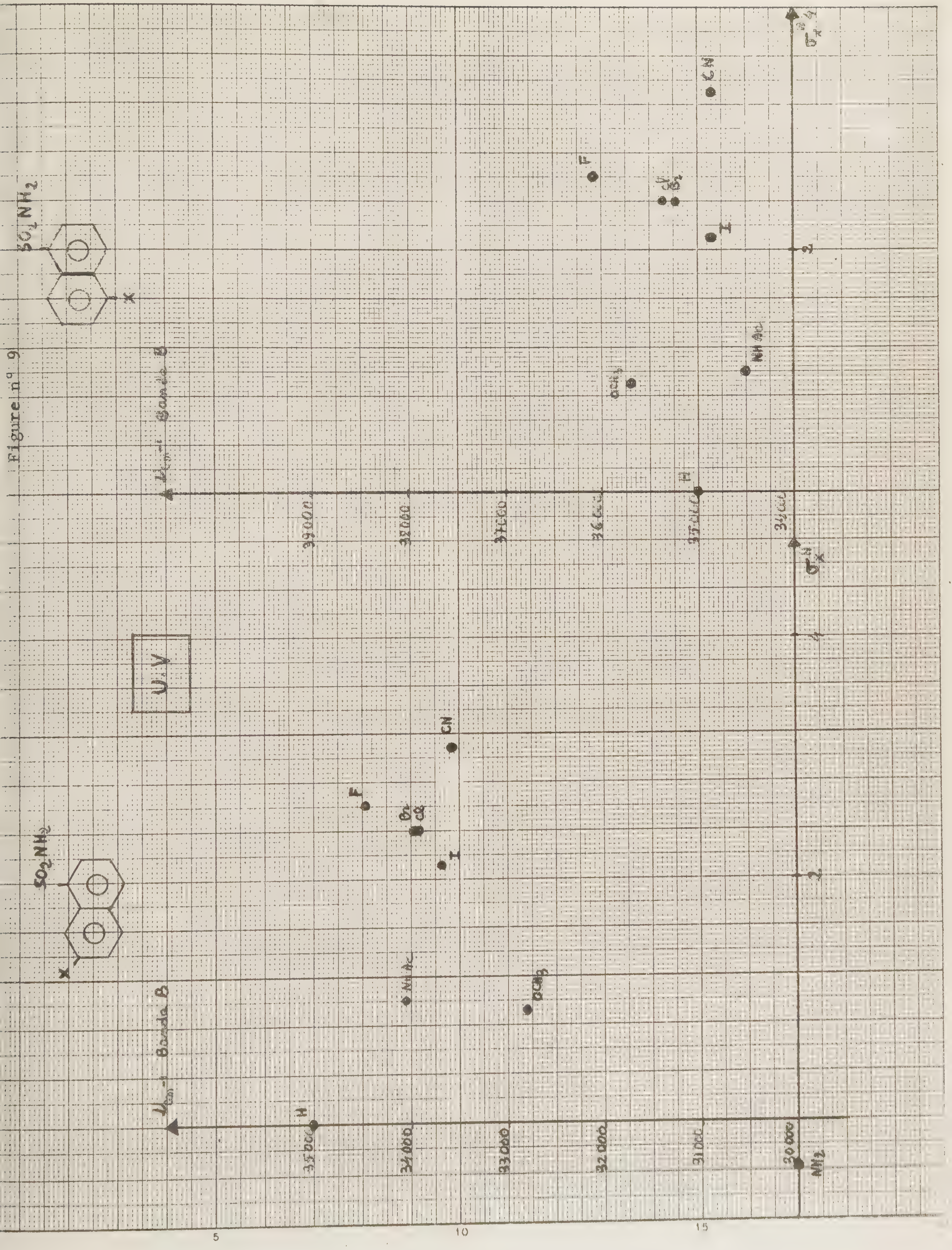

I R
groupe SO_2NH_2
$\nu_{s\,\alpha/5} = f(\nu_{s\,\alpha/7})$
$\nu_{s\,\alpha/5} = f(\nu_{s\,\beta/8})$
ν_s cm^{-1} $\alpha/5$
ν_s cm^{-1} $\alpha/7$
ν_s cm^{-1} $\beta/8$
3200
3250
3300
H
OCH_3
I
CN
Br
Cl
F
NH_2
NHAc

Figure n° 8



KBr
DIOXANNE
pK = f (ν s)
pK
10,00
9,80
9,60
9,50
NH2
COOH
H
OCH3
NHAc
Cl
F
Br
CN
3200
3250
3300
3230

Figure n° 9



U.V
Bande B
Bande B
SO_2NH_2
SO_2NH_2
X
X
35000
34000
33000
32000
31000
30000
39000
38000
37000
36000
35000
34000
H
NH₂
F
Br
Cl
I
CN
NHAc
OCH₃
5
10
15
2
4

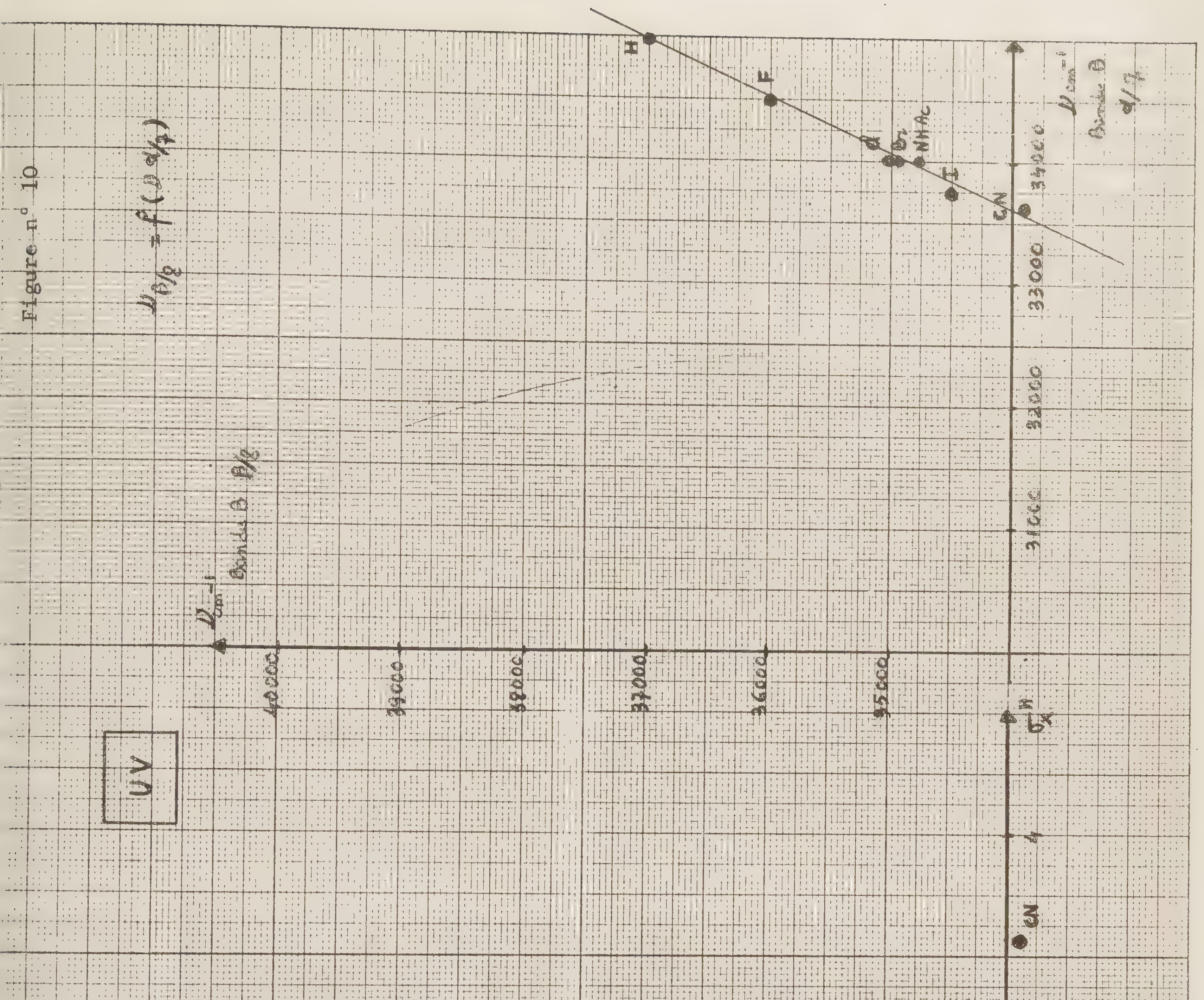

UV
SO_2NH_2
$\nu_{cm^{-1}}$ Bande B
$\nu_{cm^{-1}}$ Bande B
$\nu_{cm^{-1}}$ Bande B
40000
39000
38000
37000
36000
35000
34000
33000
32000
31000
H
F
Cl
Br
NHAc
I
CN
NH_2
σ_x
2
4
5
10
15

Figure n° 10

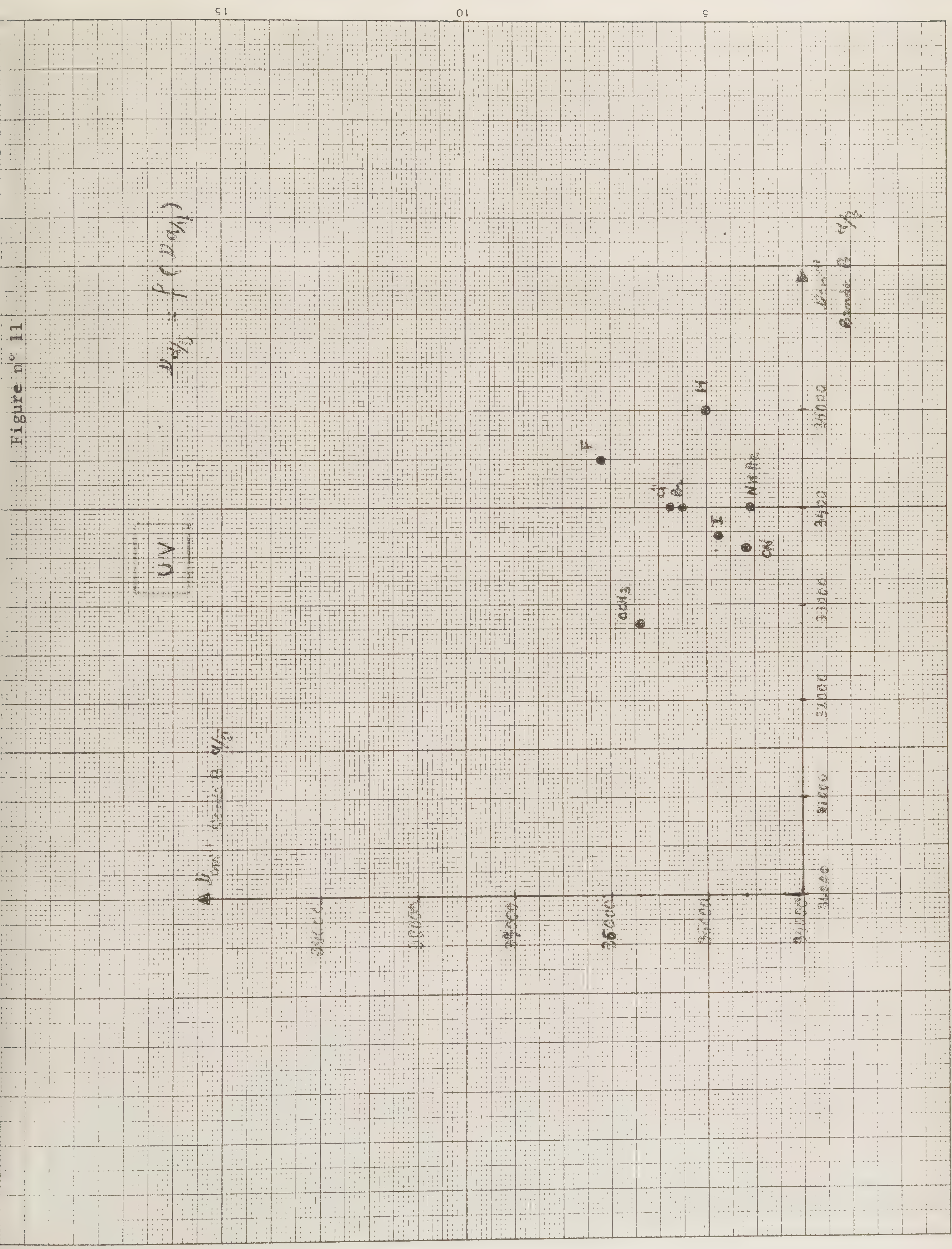
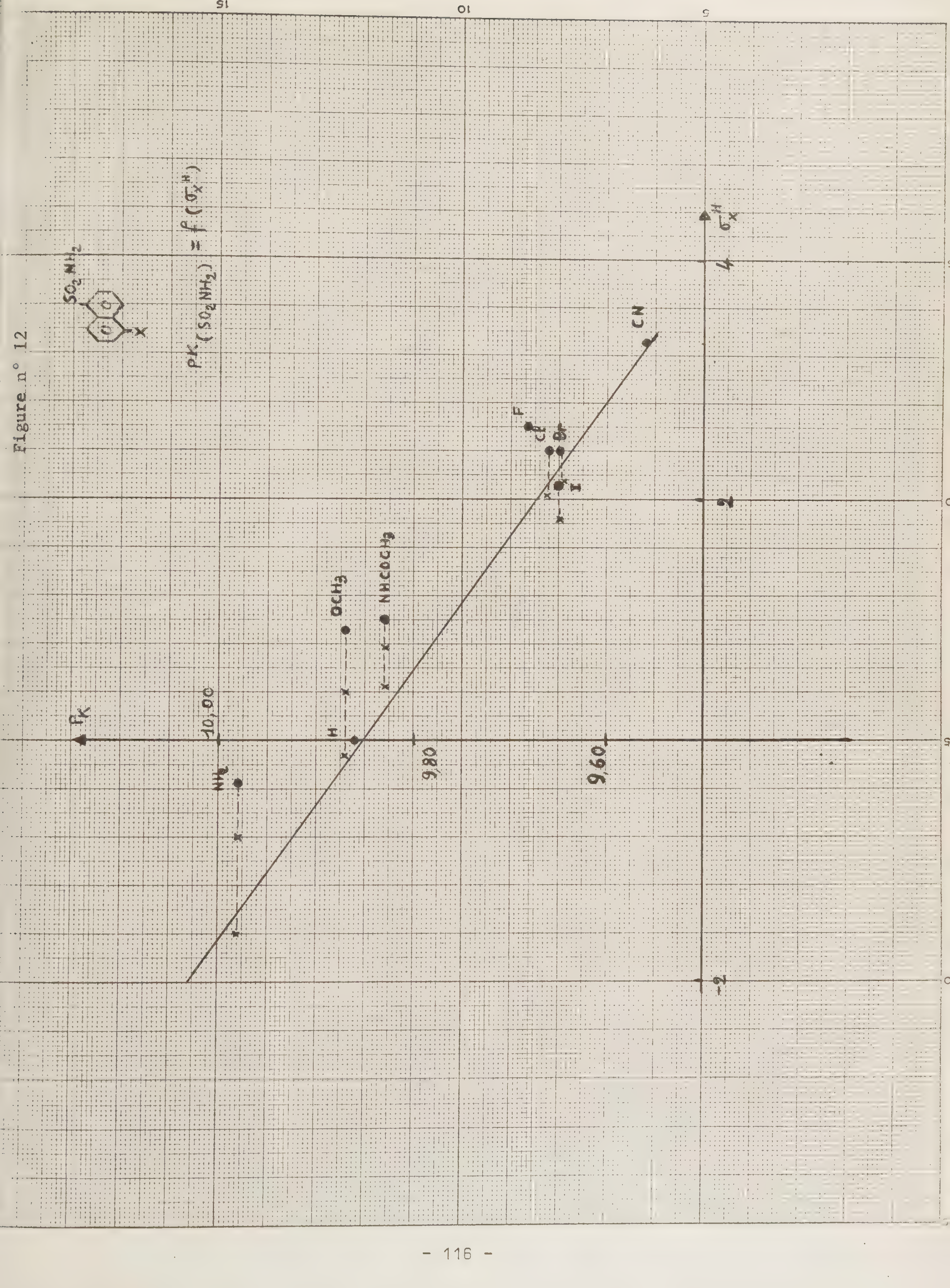
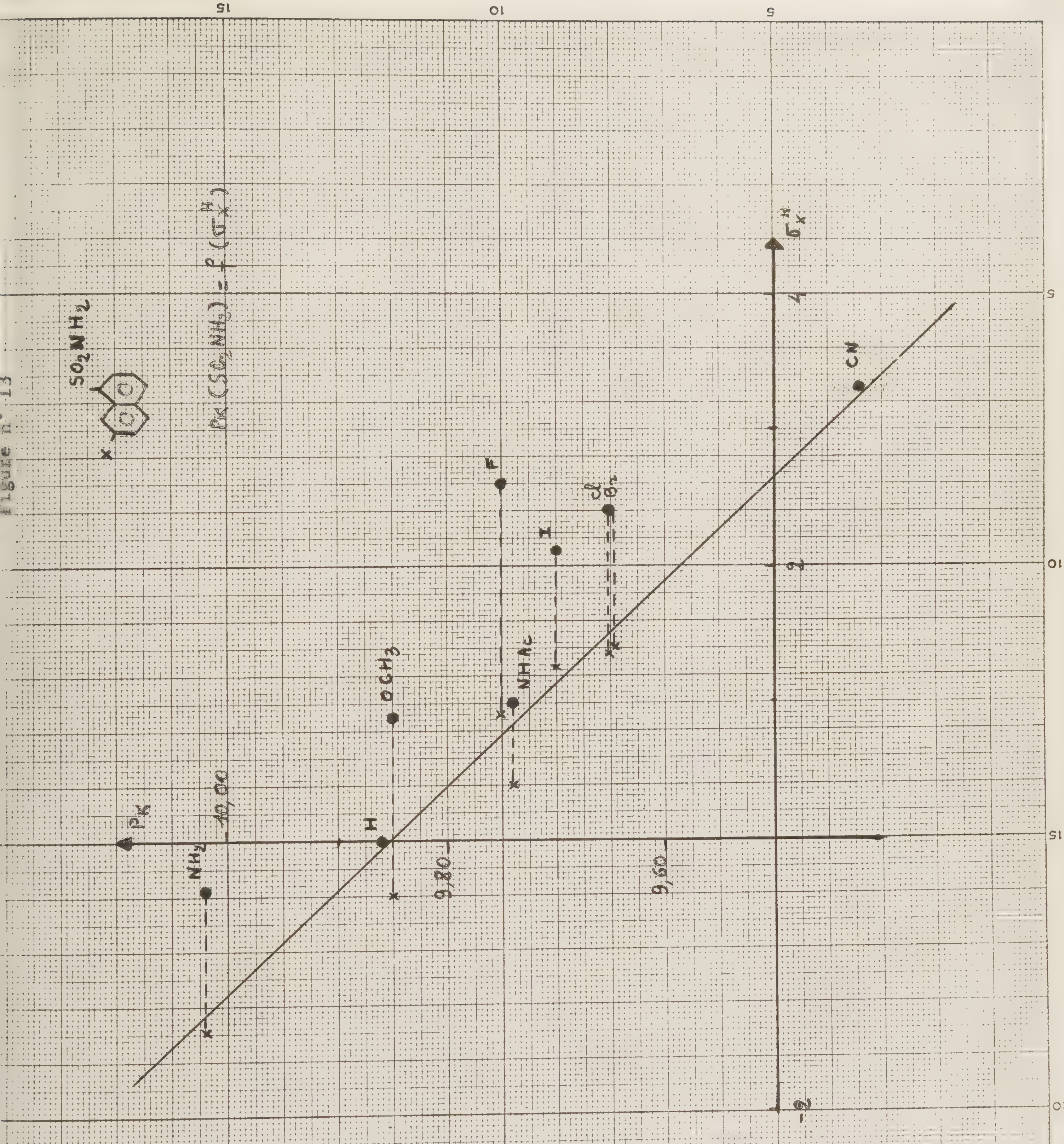


Figure n° 11
UV
15
10
5
F
H
I
NH4

Figure n° 12

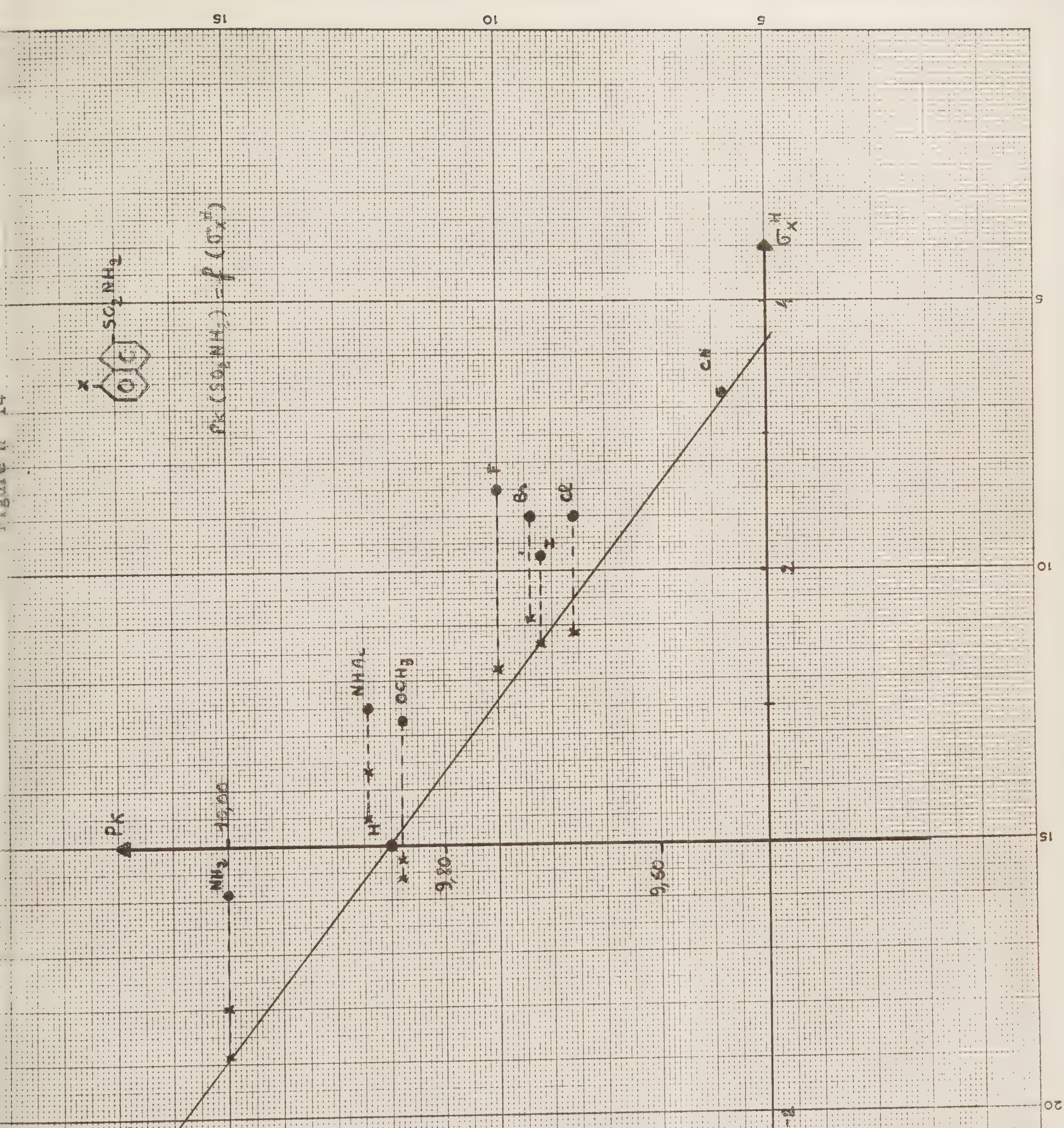


$pK_{(SO_2NH_2)} = f(\sigma_X^H)$
SO_2NH_2
X
pK
10,00
9,80
9,60
σ_X^H
-2
2
4
NH_2
H
OCH_3
$NHCOCH_3$
I
Br
Cl
F
CN



SO_2NH_2
pK $(SO_2NH_2) = f(\sigma_x^H)$
pK
σ_x^H
10,00
9,80
9,60
NH_2
H
OCH_3
NHAc
F
I
Cl
Br
CN
4
2
-2

Figure n° 13



$pK(SO_2NH_2) = f(\sigma_x^H)$
X
SO_2NH_2
pK
σ_x^H
10,00
9,80
9,60
NH_2
NHAc
OCH_3
H
F
Br
I
Cl
CN

B I B L I O G R A P H I E

B I B L I O G R A P H I E

- J. MAYER — Thèse de Docteur Ingénieur - Fac de Sciences Rouen 1969
- G. THIROT — Bull. Soc. Chim. Fr, 1967, 739 - 44
- G. THIROT — Bull. Soc. Chim. Fr, 1967, 3559 - 69
- G. THIROT — Bull. Soc. Chim. Fr, 1968, 1989 37
- G. THIROT — Revue Ingénieurs EPCI, (1965), 44, 11 et 45, 11
- G. DAUPHIN et A KERGOMARD — Bull Soc. Chim. Fr., (1961), 1, 486 - 92
- G. DAUPHIN, A. KERGOMARD et VERSCHAMBRE — Bull. Soc. Chim. Fr, (1967), 4, 3395 - 3404
- G. SCHIEMANN — J. Für. Prakt. Chem. 1934, 14, 97 - 116
- G. SCHIEMANN et G. BALZ — Ber. (1927), 60, 1126 - 1190
- G. SCHIEMANN, W. GUEFFROY, W. WINKELMULLER — Anal. Chem. (1931), 497, 270 - 87
- E.WILKE-DORFURT et G. BALZ — Ber. (1927), 60, 115 - 18
- ORGANICS SYNTHESES — p. 295 - 301 John Wiley et Sons. Tome
- J.C. PAYAN — Thèse de Docteur Ingénieur - Fac. de Sciences Rouen 1971
- J. VIREY — Thèse de Docteur Ingénieur - Fac. de Sciences Rouen 1969
- M. FLETT — "Characteristics Frequencies of chemical groups in the I.R." Elsevier 1963
- L.J. BELLAMY — "The I.R spectra of complex molecules" METhuen 1958
- J. LECOMTE — "HandBuch der physik" vol XXVI Springen Verlag 1958
- A.D. CROSS — "An introduction to practical I.R. spectroscopy Butterworths 1964

9 - M.A. SZYMANSKI — "Theory and Practice of I.R. spectroscopy" Plenum Press 1964

0 - M. DAVIES — "I.R. Spectroscopy and Molecular structure" Elsevier 1963

1 - L.J. BELLAMY et WILLIAMS — Spectrochim. Acta (1957) 9, 341

2 - P.J. KRUEGER, H.N THOMPSON — Proc. Ray. Soc. (1959) A 250, 22 - 39

3 - E.A. ROBINSON — Can. J. Chem. (1961), 39, 247 - 55

4 - O. EXNER — Coll. Czech. Chem. Com. (1963), 28, 3, 935 - 4

5 - Y. A. KOLESNIK et V.V. KOZLOV — Russian. Chem. Review (1968), 37, (7), 519 - 3

6 - J. BRANDMULLER et M. WAHL — Spectrochem. Acta (1967), 23A, 2465 - 81

7 - D.E. FREEMANN et A.N. HAMBLY — Aust. J. Chem. (1957)

8 - K.C. SCHREIBER — Anal. Chem. (1949) 21, 1168 - 72

9 - A.J. BANNISTER, L.F. MOORE, J.S. PADLEY — Spectrochim. Acta (1967), 23A, 2705-12

0 - Y. TANAKA et Y. TANAKA — Chem. Pharm Bull. (1965), 13 (4), 399 - 405

1 - BAXTER, CYMERMAN-GRAIG, WILLIS — J. Chem. Soc. (1955), 669 - 79

2 - SIMON, KRIEGSMANN et DUTZ — Chem. Ber. (1956), 89, 2390

3 - COLTHUP — J. Opt. Soc. Amer. (1950), 10, 397

4 - POULIQUEN, MELLANGER, PIERROT — Travaux non publiés INSCIR 1965

5 - C. CAULLET, J. MAYER, I. MENTRE, J. VIREY — Cr. Acad. Sci. (1969), 268 B, 1237-40

6 - CLAVERIE, GARRIGOU-LAGRANGE — J. Chim. Phys. (1964) 61, 6, 889-908

7 - RICHARDS, THOMPSON — J. Chem. Soc. (1947), 1248

8 - FERGUSON et WERNER — J. Chem. Soc. (London) (1954), 3645-47

9 - J.M. LEBAS — J. Chim. Phys. (1962), 59, 1072-83

0 - BARNES, GORI, LIDDEL, VAN ZANDT, WILLIAMS — I.R. Spectroscopy, Reinhold (1944)

1 - H. LUTHER, G. BRANDES, H. GUNZLER, B. HAMPEL — Z. Elecktrochem. (1955), 59, 101

- H. LUTHER, V. FELDMANN et B. HAMPEL — Z. Elecktrochem (1955), 59, 1008
- A.L. Mc CLELLAN, G.C. PIMENTEL — J. Chem. Phys. (1955), 23, 245
- E.R. LIPPINCOTT, E. J. O'REILLY — J. Chem. Phys. (1955), 23, 238
- SS. MITRA et H.J. BERNSTEIN — Can. J. Chem (1959), 37, 553
- D.B. SCULLY et D.H. WHIFFEN — Spectrochem. Acta (1960), 16, 1406
- J.P. DHAINAUT, J. MAYER, I. MENTRE, J.C. PAYAN — Travaux non publiés INSCIR 1967
- A. CLAUSTRE, J.C. GENDRE, J. VIREY, C. KIRSCHE — Travaux non publiés INSCIR 1966
- A. GROULT — Mémoire Dipl. Ing. CNAM Rouen 1968
- I. MENTRE — D.E.A. Fac de Sciences Rouen 1968
- C. GARRIGOU-LAGRANGE, M. CHEHATA, J. LASCOMBE — J. Chim. Phys. (1966), 552-62
- M. BRIGODIOT, J.M. LEBAS — J. Chim. Phys. (1965), 62, 4, 347-58
- S.E. WIBERLEY, R.D. GONZALEZ — Applied. Spectroscopy (1961), 15, 6, 174-77
- R.L. WERNER, W. KENNARD, D. RAYSON — Australian. J. Chem. (1955), 8, 346-54
- J.G. HAWKINS, E.R. WARD, D.H. WHIFFEN — Spectrochem. Acta (1957), 10, 105-09
- T.S. WANG, J.M. SANDERS — Spectrochem. Acta (1959), 12, 1110-24
- N. CLAVERIE, P. DIZABO, C. GARRIGOU-LAGRANGE, M.L. JOSIEN — J. Chim. Phys. (1963), 60, 746-55
- Y. TANAKA et Y. TANAKA — J. Pharm. Soc. Japan (1968), 88, 6, 695-98
- A. JART — Acta, Politechn. Scand. Chem. Met. Ser (1965), 42, 1-55
- M. FLETT — Spectrochim. Acta (1962), 18, 1537-56
- N.I. ZHIRKOV — Optics et Spectroscopy (1960), 9, 385-9 et 741-43
- G. KORTUM, W. VOGEL et K. ANDRUSSOV — Dissociation Constants of Organics Acids in aqueous solutions, Butterworths 1961
- WILLI — Helvet. Chim. Acta V 39 N'1 (1956) N5 p 46-56

- DEWAR, MJS et LONGUET-HIGGINS, Proc. Phys. Soc. (LOndon) 1954, 67A. 1795
- MOSER, CM et KOHLENBERGAI J. Chem. Soc. 1951 p. 804
- C.N.R. RAO U.V. and Visible spectroscopie Butterworths 19
- DAGLISCH J.Am. Chem. Soc. 72 4859-63 (1950)
- HIRSCHBERG et JONES Can. J. Res. B. 27, 437, (1949)
- DAGLISCH J. Am. Chem. Soc. 2100, (1944)
- L. DOUB et J.M. VANDENBELT J. Am. Chem. Soc. 69,2714-2723 (1947)
- TANIZAKI, INOUE, ANDO Bull of Chem. Soc. of Japan. 38 N9 p 1419-1425 (1965)
- HERCULES et ROGERS Spect. Chim. Acta 15 p 393 (1959)
- LASZLO J. Am. Chem. Soc. 50 p 892 (1928)
- D.W. ELLIS, et L.B. ROGERS Spect. Chim. Act. 20 p 1709 1720 (1964)
- L. DOUB et J.M. VANDENBELT J. Am. Chem. Soc. 66 p 1633-34 (1944)
- W.D. KUMMLER et L.A. STRAIT J. Am. Chem. Soc. 65 p 2349-54 (1943)
- P.H. HERMANNS Theoritical Organic Chemistry, Elsevier 1954
- L. GOODMANN et HARRISSON SHULL J. of Chem. Physics 27, 6, p 1388-1399 (1957)
- K. HIRAYAMA Handbook of U.V. and Visible absorption spectra of organics Compounds (Plenum Press 1967)
- BURAWOY et SPINNER J. Chem Soc. (1955) 2557
- BURAWOY et THOMPSON J. Chem Soc. (1956) 4314 - 4320
- BURAWOY et THOMPSON et CRITCHLEY Tétrahedron Letters (1958), 4, 403
- BURAWOY et CRITCHLEY Tétrahedron Letters n° 4 Fev. (1959) 340
- FORBES et MUELLER Can J. Chem. (1953), 33 1145-54
- FORBES et SHERATTE Can J. Chem. (1955) 33, 1829-39
- FORBES et MUELLER Can J. Chem. (1956) 34, 1340-6
- FORBES et RALPH Can J. Chem. 34 1447-56 (1956)
- FORBES ET MUELLER Can J. Chem. 34 1542-52 (1956)
- FORBES et MUELLER Can J. Chem. 35, 488 (1957)
- FORBES et MUELLER, RALPH et TEMPLETON Can J. Chem. 35 1049-59 (1957)

- FORBES, RALPH et GOSINE — Can J. Chem. 36 869-78 (1958)
- FORBES — Can J. Chem. 36 1350-61 (1958)
- FORBES et DEARDEN — Can. J. Chem. 37 1294-304 (1959)
- FORBES et DEARDEN — Can. J. Chem. 37 1305-14 (1959)
- FORBES — Can. J. Chem. 37 1977-85 (1959)
- FORBES — Can. J. Chem. 38 1104-12 (1960)
- FORBES — Can. J. Chem. 39 1131-42 (1961)
- FORBES — Can. J. Chem. 39 2295-305 (1961)
- FORBES et TEMPLETON — Can. J. Chem. 36 180-188 (1958)
- M.J.S. DEWAR et P.J. GRISDALE — J. Amer. Chem. Soc. (1962), 84,3539-53
- C. LAURENCE — Thèse de Docteur Es Sciences, Nantes (1970)
- J. HINE — J. Amer. Chem. Soc. (1959), 81, 1126-9
- J. HINE — J. Amer. Chem. Soc. (1960), 82, 4877-80
- L.P. HAMMET — J. Amer. Chem. Soc. (1937), 59, 96-103
- L.P. HAMMET — Physical Organic Chemistry, Mac Graw-Hill (1940)
- R.W. TAFT — J. Amer. Chem. Soc. (1958), 80, 2436
- O. EXNER — Coll. Czech, Chem. Comm, (1966), 31, 65
- J.D. ROBERTS et W.R. MORELAND — J. Amer. Chem. Soc. (1953), 75, 2167
- S. SIEGEL et J.M. KORMANY — J. Amer. Chem. Soc. (1960), 82, 2547
- M. CHARTON — J. Org. Chem., 1964, 29, 1222-7
- R.W. TAFT et I.C. LEWIS — J. Amer. Chem. Soc. (1959), 81, 5342-52 et 5352-61
- R.T.C. BROWNLEE et R.W. TAFT — J. Amer. Chem. Soc. (1968), 90, 6537-9
- G.C. SWAIN et E.C. LUPTON — J. Amer. Chem. Soc. (1968), 90, 4328-37